

MARINA DE CARVALHO EUFRÁSIO PINTO

**BIOCARVÃO PROVENIENTE DE RESÍDUO DE CENOURA
COMO ADSORVENTE DE FÓSFORO EM SOLUÇÃO AQUOSA E
REUSO NA AGRICULTURA**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2018

VISIT...

LANZAROTE
Caliente.COM

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

P659b
2018
Pinto, Marina de Carvalho Eufrásio, 1987-
Biocarvão proveniente de resíduo de cenoura como
adsorvente de fósforo em solução aquosa e reuso na agricultura /
Marina de Carvalho Eufrásio Pinto. – Viçosa, MG, 2018.
ix, 107 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui anexos.

Orientador: Demetrius David da Silva.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Fertilizantes fosfatados. 2. Biocarvão. 3. Fósforo -
Adsorção e adsorção. 4. Ensaio biológico. 5. Acetato de
celulose. I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de
Engenharia Agrícola. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Agrícola. II. Título.

CDD 22. ed. 631.85

MARINA DE CARVALHO EUFRÁSIO PINTO

**BIOCARVÃO PROVENIENTE DE RESÍDUO DE CENOURA COMO
ADSORVENTE DE FÓSFORO EM SOLUÇÃO AQUOSA E REUSO NA
AGRICULTURA**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 04 de junho de 2018.



Geraldo Humberto Silva



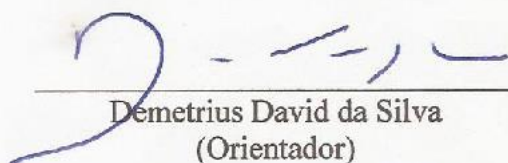
Leônidas Carrijo Azevedo Melo



Jairo Tronto
(Coorientador)



Roberto Ferreira de Novais
(Coorientador)



Demetrius David da Silva
(Orientador)

Ao meu marido Frederico, e aos meus filhos João Vitor e Davi

Dedico.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me capacitar e proporcionar conquistas que eu jamais imaginei alcançar.

Aos meus pais, Luiz Alberto e Carla, por todo amor, dedicação e ensinamentos que sempre me proporcionaram, e também pelo incentivo e apoio no decorrer da minha formação. Ao meu marido Frederico, por estar sempre ao meu lado e por ter sido meu maior apoio para a concretização deste trabalho, e aos meus filhos João Vitor e Davi, presentes de Deus em minha vida, que enchem meus dias de amor e alegria. Aos meus irmãos, André Luiz e Miguel, pela amizade e carinho e ao meu padrasto Marcos Rogério pela amizade, apoio e incentivo. À minha amiga Juliana, que esteve cuidando de meus filhos e de minha casa nos momentos em que estive ausente, e aos demais familiares e amigos, que sempre torceram por mim. Esta conquista é de todos nós!

Ao meu orientador Professor Demetrius David da Silva e co-orientadores Professores Jairo Tronto e Roberto Ferreira Novais, pela orientação e confiança na elaboração deste trabalho.

Aos amigos do Centro de Referência em Recursos Hídricos (CRRH), pelo acolhimento em Viçosa, amizade, convívio e por serem companheiros de estudos e às meninas da República da Colina, pelo acolhimento, amizade e convívio.

Aos servidores técnicos da Universidade Federal de Viçosa, *Campus* de Rio Paranaíba, Jader, Roberta, Vander e Vinícius e aos amigos e colegas de laboratório, em especial à Ana Luiza, pelo auxílio na execução deste trabalho.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Engenharia Agrícola, pela oportunidade ímpar e pelo apoio concedido durante o doutorado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES,

pela concessão da bolsa de estudo e à Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais – FAPEMIG pelos recursos para pesquisa.

E, finalmente, a todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para a execução desse trabalho, os meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

PINTO, Marina de Carvalho Eufrásio, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, junho de 2018. **Biocarvão proveniente de resíduo de cenoura como adsorvente de fósforo em solução aquosa e reuso na agricultura.** Orientador: Demetrius David da Silva. Coorientadores: Jairo Tronto, Roberto Ferreira Novais e Alisson Carraro Borges.

Biocarvões ou *biochars*, materiais recalcitrantes e ricos em carbono, são obtidos a partir da pirólise de biomassa e têm sido objeto de estudos recentes em diferentes aplicações, dentre elas: melhoria das propriedades dos solos, remoção de contaminantes da água, gestão de resíduos, mitigação das mudanças climáticas e produção de energia. Os principais efeitos da aplicação dos biocarvões ao solo são o aumento do seu pH e a melhoria na produção das culturas. Biocarvões também têm demonstrado elevada capacidade de remoção de contaminantes da água, porém, devido a sua carga superficial predominantemente negativa, alterações químicas em sua superfície por meio de cátions têm sido avaliadas para possibilitar a adsorção de contaminantes aniônicos, como o fosfato. O fósforo (P), além de ser um potencial causador de eutrofização em corpos hídricos, é um nutriente para as plantas, sendo proveniente de uma fonte finita, em suas reservas naturais. Nesse sentido, o objetivo deste trabalho foi desenvolver um biocarvão capaz de remover P de solução aquosa e reaproveitar esse material enriquecido com P na agricultura, fechando assim um ciclo sustentável da utilização deste nutriente. No primeiro capítulo desta tese são apresentadas a síntese e caracterização de um biocarvão proveniente de resíduos de cenoura (*Daucus carota* L.), pré tratada em uma solução contendo magnésio para adsorção de P. As técnicas de caracterização indicaram que após a adsorção de P pelo biocarvão ocorreu a formação do composto $Mg(H_2PO_4)_2$ no material, que apresentou capacidade máxima de adsorção de P de 138 mg g^{-1} , conforme o modelo da Isoterma de Langmuir. No segundo capítulo, a reutilização do biocarvão enriquecido com P (B/Mg-P) como um fertilizante fosfatado foi avaliada comparativamente à utilização de superfosfato triplo (ST), fertilizante de uso comercial, na cultura do milho cultivada em casa de vegetação. Os resultados obtidos demonstraram que não houve diferença significativa, pelo teste de Tukey a 5%, no conteúdo de P exportado pelas plantas e na taxa de recuperação do P aplicado entre o B/Mg-P e o ST, indicando que o B/Mg-P pode ser aplicado ao solo com o objetivo de fornecer P para as plantas, sendo ainda capaz de garantir o uso sustentável de P na produção agrícola. Paralelamente, outro objetivo deste trabalho foi desenvolver um

filme híbrido de polímero biodegradável e biocarvão capaz de remover P da água eutrofizada, apresentando a vantagem de ser facilmente coletado após a adsorção. Dessa forma, no terceiro capítulo é apresentada a síntese e a caracterização deste novo filme e, ainda, os estudos de adsorção de P. A capacidade de remoção de P conforme o modelo da Isoterma de Langmuir foi de, aproximadamente, 22 mg g^{-1} . Devido as características de adsorção e sua biodegradabilidade, esse filme apresenta potencial para ser aplicado na agricultura como fonte de P para as plantas.

ABSTRACT

PINTO, Marina de Carvalho Eufrásio, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, June, 2018. **Biochar from carrot residue as phosphorous adsorbent in aqueous solution and reuse in agriculture.** Adviser: Demetrius David da Silva. Co-advisers: Jairo Tronto, Roberto Ferreira Novais and Alisson Carraro Borges.

Biochars, recalcitrant materials and rich in carbon are obtained from the pyrolysis of biomass and have been the subject of recent studies in different applications, among them: improvement of soil properties, removal of contaminants from water, waste management, mitigation of climate change and energy production. The main effects of the application of biochars to the soil are the increase of their pH and the improvement in crop production. Biochars have also shown a high capacity for the removal of contaminants from water, however, due to their predominantly negative surface charge chemical changes in their surface by cations have been evaluated to allow the adsorption of anionic contaminants, such as phosphate. Phosphorus (P), besides being a potential cause of eutrophication in water bodies, is a nutrient for the plants, coming from a finite source. In this sense, the objective of this work was to develop a biochar capable of removing P from aqueous solution and reuse this material enriched with P in agriculture closing a sustainable cycle of the use of this nutrient. In the first chapter of this thesis are presented the synthesis and characterization of a biochar from carrot residue (*Daucus carota* L.), pretreated in a solution containing magnesium for adsorption of P. Characterization techniques indicated that after adsorption of P by the formation of the compound $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ in the material, which presented a maximum P adsorption capacity of 138 mg g^{-1} , according to the Langmuir Isotherm model. In the second chapter, the reuse of P-enriched biochar (B/Mg-P) as a phosphate fertilizer was evaluated in comparison to the use of triple superphosphate (TS), commercial fertilizer, in maize grown under greenhouse conditions. The results showed that there was no significant difference in the content of P exported by the plants and in the recovery rate of P applied between B/Mg-P and TS, indicating that B/Mg -P can be applied to the soil with the objective of providing P to the plants, and is still able to guarantee the sustainable use of P in agricultural production. In parallel, another objective of this work was to develop a hybrid film of biodegradable polymer and biochar capable of removing P from eutrophic water, with the advantage of being easily collected after adsorption. Thus, in the third chapter we present the synthesis and characterization of

this new film and also the adsorption studies of P. The capacity of removal of P according to the Langmuir Isotherm model was approximately 22 mg g⁻¹. Due to the adsorption characteristics and its biodegradability, this film has potential to be applied in agriculture as a source of P for plants.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL	1
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	5
CAPÍTULO 1: BIOCARVÃO DE RESÍDUOS DE CENOURA QUIMICAMENTE MODIFICADO COM MAGNÉSIO: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ADSORÇÃO DE FÓSFORO EM SOLUÇÃO AQUOSA	12
RESUMO	12
1. INTRODUÇÃO	13
2. MATERIAL E MÉTODOS	15
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	21
4. CONCLUSÕES	44
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	46
CAPÍTULO 2: UTILIZAÇÃO DE BIOCARVÃO PROVENIENTE DE RESÍDUO DE CENOURA COMO FERTILIZANTE FOSFATADO	50
RESUMO	50
1. INTRODUÇÃO	51
2. MATERIAL E MÉTODOS	53
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
4. CONCLUSÕES	64
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65
CAPÍTULO 3: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FILME DE ACETATO DE CELULOSE E BIOCARVÃO PARA A ADSORÇÃO DE FÓSFORO EM SOLUÇÃO AQUOSA	70
RESUMO	70
1. INTRODUÇÃO	71
2. MATERIAL E MÉTODOS	73
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	80
4. CONCLUSÕES	91
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	92
CONCLUSÕES GERAIS	99
ANEXOS	100

INTRODUÇÃO GERAL

Biocarvão ou *biochar* é o produto da decomposição térmica de materiais orgânicos em condições limitadas de oxigênio (pirólise) (Lehmann e Joseph, 2009). Conforme a sua utilização, este material pode trazer melhorias na agricultura e no meio ambiente. Algumas de suas propriedades, como estabilidade e capacidade de retenção de nutrientes, o tornam um aditivo de solo capaz de aumentar o rendimento de culturas. Podem ser também adotados na gestão de resíduos, na mitigação das mudanças climáticas e, além disso, a produção de biocarvões pode ser combinada com a produção de bioenergia por meio do aproveitamento dos gases liberados no processo de pirólise (Kwapinski et al., 2010; Lehmann e Joseph, 2015).

Os biocarvões possuem composição estrutural e química heterogênea, sendo compostos formados por alto teor de C e grau de aromaticidade. Por serem compostos principalmente de formas aromáticas estáveis de carbono orgânico, que não se degradam facilmente a CO₂, os biocarvões são química e microbiologicamente estáveis podendo persistir no meio ambiente por séculos (Glaser et al. 2001). Segundo Lehmann (2007a), a duração do tempo de permanência de C em biocarvões é motivo de debates, podendo variar desde prazos centenários a milenares (sugestões de ocorrência natural de biocarvão). O estabelecimento da meia-vida de biocarvões é difícil, pois a recalcitrância dos mesmos é dependente de diversos fatores, que incluem o tipo de biomassa utilizada como matéria-prima, as condições de pirólise, as propriedades do solo e do clima (Lehmann et al., 2006) e, ainda, porque a quantificação da estabilidade desses materiais requer observações a longo prazo, superior aos períodos viáveis em experimentos tradicionais (Lehmann, 2007b).

Efeito positivo da aplicação de biocarvão ao solo na produção de culturas tem sido observado em diversos estudos (Asai et al., 2009; Sohi et al., 2010; Van Zwieten et

al., 2010; Zhang et al, 2012a; Pandey et al., 2016). Segundo Jeffery et al. (2011) e Liu et al. (2013), este efeito pode estar relacionado principalmente ao aumento de pH e à influência sobre a capacidade de retenção de água do solo causados pelo biocarvão. Quando aplicado em solos ácidos, o biocarvão têm apresentado efeito de calagem, reduzindo a acidez trocável e aumentando a disponibilidade de nutrientes (Novak et al., 2009; Major et al., 2010; Van Zwieten et al., 2010; Pandey et al., 2016). Em relação à retenção de água do solo, tem sido observado seu aumento por vários autores (Laird et al., 2010; Devereux et al., 2012; Abel et al., 2013; Herath et al., 2013; Barnes et al. 2014; Mollinedo et al., 2015). Segundo Sohi et al. (2009), este é um fator chave frequentemente utilizado para explicar a melhoria dos rendimentos das culturas em muitos estudos e, de acordo com Abel et al. (2013), em solos arenosos o aumento da retenção de água é mais expressivo se comparado aos solos argilosos.

Além da aplicação do biocarvão ao solo, a utilização desses materiais na descontaminação de águas vem sendo amplamente estudada. Por possuírem carga superficial predominantemente negativa os biocarvões podem ser usados como adsorventes de baixo custo para a remoção de metais pesados (Mohan et al., 2007; Inyang et al., 2012; Park et al, 2016) e poluentes orgânicos na água (Chun et al., 2004; Zhu et al., 2005; Cao et al., 2009). De maneira oposta, a adsorção de contaminantes aniônicos em biocarvões pode não ser tão eficiente e valores baixos de capacidade de adsorção têm sido encontrados (Zeng et al., 2013; Gai et al., 2014).

Visando melhorar a capacidade de adsorção de ânions, como o fosfato, diversas modificações químicas têm sido estudadas para inserção de diferentes cátions na superfície de biocarvões, dentre elas: pré-tratamento da biomassa em soluções contendo cátions (Zhang et al., 2012b; Wang et al., 2015; Liu et al., 2016; Yin et al., 2018), modificação eletroquímica da biomassa (Jung et al., 2015), precipitação química de

cátions na biomassa (Chen et al., 2011) e ativação química pós pirólise (Park et al., 2015).

A descontaminação de P em corpos hídricos tem sido alvo de pesquisas utilizando biocarvões quimicamente modificados (Fang et al., 2014; Novais et al. 2018), pois este elemento, quando em elevadas concentrações, pode causar eutrofização de corpos hídricos causando um expressivo crescimento de algas e plantas aquáticas, levando a diversas alterações qualitativas nestes ambientes e trazendo diversos prejuízos ao ecossistema aquático (ANA, 2013; Aguiar et al., 2015).

Como o P não é um elemento renovável e sua fonte, a rocha fosfática, está cada vez mais escassa (Cordell et al., 2011) e, ainda, por ser um nutriente para elevação da produtividade das culturas e para garantir a segurança alimentar da crescente população mundial (Ashley et al., 2011), uma questão focal contemporânea está em reutilizar na agricultura o P removido da água (Luz-Basã e Basã, 2004). Porém, os estudos que avaliam a reciclagem ou o reuso de biocarvões enriquecidos com P na agricultura ainda são escassos (Yao et al., 2013; Chen et al., 2018), sendo necessárias pesquisas mais detalhadas para avaliar a viabilidade da aplicação destes materiais como fertilizantes fosfatados na agricultura (Chen et al., 2018).

A recuperação de materiais em pó após a adsorção de P pode ser difícil (Jung et al., 2016). Com isso, visando facilitar a reciclagem de materiais após a adsorção de P, compósitos híbridos têm sido sintetizados utilizando um hospedeiro polimérico (Lofrano et al., 2016) para impregnar ou cobrir as partículas de pó em partículas sólidas de tamanho maior (Zhao et al., 2011). Dessa forma, diferentes compósitos suportados em polímeros biodegradáveis têm sido estudados como adsorventes de contaminantes em solução aquosa, como os compósitos esféricos (Guo e Chen, 2005; Wu et al., 2009;

Tran et al., 2010; Bée et al., 2011; Zhu et al., 2011; Jung et al., 2016) ou, ainda, compósitos fibrosos (Razzaz et al., 2016).

Segundo Cernansky (2015), devido ao fato de os biocarvões poderem ser produzidos a partir de diversos tipos de biomassa e diferentes temperaturas e tempos de pirólise, gerando uma grande variação nas propriedades dos materiais obtidos e nos efeitos de sua utilização, ainda existem muitos questionamentos a cerca desse tema, particularmente em termos de certificar que seu uso é acessível e gera efeitos positivos.

Nesta Tese, serão abordados estudos relacionados à adsorção de P por biocarvões e, ainda, seu reaproveitamento na agricultura. No primeiro capítulo, é apresentada a síntese e a caracterização de um biocarvão obtido a partir de resíduos de cenoura (*Daucus carota* L.) pré tratados em solução contendo magnésio para a adsorção de P. No segundo capítulo, a reutilização desse biocarvão enriquecido com P na agricultura, como um fertilizante fosfatado, foi testada em um experimento em casa de vegetação com plantas de milho, sendo esse biocarvão comparado a um fertilizante fosfatado de uso comercial. E por fim, no terceiro capítulo, é apresentada a síntese e caracterização de um novo filme híbrido de biocarvão suportado em polímero biodegradável (acetato de celulose) e testado como adsorvente de P.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABEL, S.; PETERS, A.; TRINKS, S.; SCHONSKY, H.; FACKLAM, M.; WESSOLEK, G. (2013). Impact of biochar and hydrochar addition on water retention and water repellency of sandy soil. *Geoderma*, 202-203, 183-191.

AGUIAR, C.P.O.; PELEJA, J.R.P.; SOUSA, K.N.S.; GOCH, Y.G.F.; GUIMARÃES, A.S. (2015). Nível de trofia em microbacias hidrográficas sob diferentes usos de solo, na região amazônica. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, 20 (4), 1093-1102.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS – ANA. (2013). Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil: 2013. Brasília: ANA.

ASAI, H.; SAMSON, B.K.; STEPHAN, H.M.; SONGYIKHANGSUTHOR, K.; HOMMA, K.; KIYONO, Y.; INOUE, Y.; SHIRAIWA, T.; HORIE, T. (2009). Biochar amendment techniques for upland rice production in Northern Laos: 1. Soil physical properties, leaf SPAD and grain yield. *Field Crops Research*, 111 (1-2), 81-84.

ASHLEY, K.; CORDELL, D.; MAVINIC, D. (2011). A brief history of phosphorus: From the philosopher's stone to nutrient recovery and reuse. *Chemosphere*, 84 (6), 737-746.

BARNES, R.T.; GALLAGHER, M.E.; MASIELLO, C.A.; LIU, Z.; DUGAN, B. (2014). Biochar-induced changes in soil hydraulic conductivity and dissolved nutrient fluxes constrained by laboratory experiments. *PLoS ONE*, 9, 1-9.

BÉE, A.; TALBOT, D.; ABRAMSON, S.; DUPUIS, V. (2011). Magnetic alginate beads for Pb(II) ions removal from wastewater. *Journal of Colloid and Interface Science*, 362 (2), 486-492.

CAO, X.D.; MA, L.N.; GAO, B.; HARRIS, W. (2009). Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine. *Environmental Science & Technology*, 43 (9), 3285-3291.

CERNANSKY R. (2015). Agriculture: State-of-the-art soil. *Nature*, 517, 258-260.

CHEN, B.; CHEN, Z.; LV, S. (2011). A novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants and phosphate. *Bioresource Technology*, 102 (2), 716-723.

CHEN, Q.; QIN, J.; SUN, P.; CHENG, Z.; SHEN, G. (2018). Cow dung-derived engineered biochar for reclaiming phosphate from aqueous solution and its validation as slow-release fertilizer in soil-crop system. *Journal of Cleaner Production*, 172, 2009-2018.

CHUN, Y.; SHENG, G.Y.; CHIOU, C.T.; XING, B.S. (2004). Compositions and sorptive properties of crop residue-derived chars. *Environmental Science & Technology*, 38, 4649-4655.

CORDELL, D.; ROSEMARIN, A.; SCHRÖDER, J.J.; SMIT, A.L. (2011). Towards global phosphorus security: A systems framework for phosphorus recovery and reuse options. *Chemosphere*, 84 (6), 747-758.

DEVEREUX, R.C.; STURROCK, C.J. MOONEY, S.J. (2012). The effects of biochar on soil physical properties and winter wheat growth. *Earth and Environmental Science Transactions of The Royal Society Edinburgh*, 103, 13-18.

FANG, C.; ZHANG, T.; LI, P.; JIANG, R.; WANG, Y. (2014). Application of magnesium modified corn biochar for phosphorus removal and recovery from swine wastewater. *International Journal Environmental Research Public Health*, 11(9), 9217-9237.

GAI, X.; WANG, H.; LIU, J.; ZHAI, L.; LIU, S.; REN, T. (2014). Effects of feedstock and pyrolysis temperature on biochar adsorption of ammonium and nitrate. *PLoS ONE*, 9 (12), e113888.

GLASER, B.; HAUMAIER, L.; GUGGENBERGER, G.; ZECH W. (2001). The 'Terra Preta' phenomenon: a model for sustainable agriculture in the humid tropics. *Naturwissenschaften*, 88 (1), 37-41.

GUO, X.; CHEN, F. (2005). Removal of Arsenic by Bead Cellulose Loaded with Iron Oxyhydroxide from Groundwater. *Environmental Science & Technology*, 39 (17), 6808-6818.

HERATH, H.M.S.K.; CAMPS-ARBESTAIN, M.; HEDLEY, M. (2013). Effect of biochar on soil physical properties in two contrasting soils: An Alfisol and an Andisol. *Geoderma*, 209-210, 188-197.

INYANG, M.; GAO, B.; YAO, Y.; XUE, Y.; ZIMMERMAN, A.R., PULLAMMANAPPALLIL, P.; CAO, X. (2012). Removal of heavy metals from aqueous solution by biochars derived from anaerobically digested biomass. *Bioresource Technology*, 110, 50-56.

JEFFERY, S.; VERHEIJEN, F.G.A.; VELDE, M.; BASTOS, A.C. (2011) .A quantitative review of the effects of biochar application to soils on crop productivity using meta-analysis. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 144, 175-187.

JUNG, K.W.; JEONG, T.U.; HWANG, M.J.; KIM, K.; AHN, K.H. (2015). Phosphate adsorption ability of biochar/Mg–Al assembled nanocomposites prepared by aluminum-electrode based electro-assisted modification method with $MgCl_2$ as electrolyte. *Bioresource Technology*, 198, 603-610.

JUNG, K.W.; JEONG, T; KANG, H; ANH K. (2016). Characteristics of biochar derived from marine macroalgae and fabrication of granular biochar by entrapment in calcium-alginate beads for phosphate removal from aqueous solution. *Bioresource Technology*, 211, 108-116.

KWAPINSKI, W.; BYRNE, C.M.P.; KRYACHKO, E.; WOLFRAM, P.; ADLEY, C.; LEAHY, J.J.; NOVOTNY, E.H.; HAYES, M.H.B. (2010). Biochar from Biomass and Waste. *Waste and Biomass Valorization*, 1 (2), 177-189.

LAIRD, D.A.; FLEMING, P.; DAVIS, D.D.; HORTON, R.; WANG, B.; KARLEN, D.L. (2010). Impact of biochar amendments on the quality of a typical Midwestern agricultural soil. *Geoderma*, 158, 443-449.

LEHMANN, J. (2007a). A handful of carbono. *Nature*, 447, 143-144.

LEHMANN, J. BIO-ENERGY IN THE BLACK. (2007b). *Frontiers in Ecology and the Environment*, 5 (7), 381-387.

LEHMANN, J., JOSEPH S. (2015). *Biochar for Environmental Management: Science, Technology and Implementation*. 2nd ed. New York: Routledge.

LEHMANN, J.; GAUNT, J.; RONDON, M. (2006). Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems – A review. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, 11 (2), 395-419.

LEHMANN, J.; JOSEPH, S. (2009). Biochar for environmental management: an introduction. *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*, Earthscan, London, 1-12.

LIU, S.; TAN, X.; LIU, Y.; GU, Y.; ZENG, G.; HU, X.; WANG, H.; ZHOU, L.; JIANG, L.; ZHAO, B. (2016). Production of biochars from Ca impregnated ramie biomass (*Boehmeria nivea* (L.) Gaud.) and their phosphate removal potential. *RSC Advances*, 6, 5871-5880.

LIU, X.; ZHANG, A.; JI, C.; JOSEPH, S.; BIAN, R.; LI, L.; PAN, G.; PAZ-FERREIRO, J. (2013). Biochar's effect on crop productivity and the dependence on experimental conditions — a meta-analysis of literature data. *Plant and Soil*, 373, 583-594.

LOFRANO, G.; CAROTENUTO, M.; LIBRALATO, G.; DOMINGOS, R.F.; MARKUS, A.; DINI, L.; GAUTAM, R.K.; BALDANTONI, D.; ROSSI, M.; SHARMA, S.K.; CHATTOPADHYAYA, M.C.; GIUGNI, M.; MERIC, S. (2016). Polymer functionalized nanocomposites for metals removal from water and wastewater: An overview. *Water Research*, 92, 22-37.

LUZ-BASÃ, E.; BASÃ, Y. (2004). Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997–2003). *Water Research*, 38 (19), 4222-4246.

MAJOR, J.; RONDON, M.; MOLINA, D.; RIHA, S.J.; LEHMANN, J. (2010). Maize yield and nutrition during 4 years after biochar application to a Colombian savanna oxisol. *Plant Soil*, 333, 117-128.

MOHAN, D.; PITTMAN, C.U.; BRICKA, M.; SMITH, F.; YANCEY, B.; MOHAMMAD, J.; STEELE, P.H.; ALEXANDRE-FRANCO, M.F.; GÓMEZ-SERRANO, V.; GONG, H. (2007). Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production. *Journal of Colloid and Interface Science*, 310, 57-73.

- MOLLINEDO, J.; SCHUMACHER, T.E.; CHINTALA, R. (2015). Influence of feedstocks and pyrolysis on biochar's capacity to modify soil water retention characteristics. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 114, 100-108.
- NOVAIS, S.V.; ZENERO, M.D.O; TRONTO, J.; CONZ, R.F; CERRI, C.E.P. (2018). Poultry manure and sugarcane straw biochars modified with $MgCl_2$ for phosphorus adsorption. *Journal of Environmental Management*, 214, 36-44.
- NOVAK, J.M.; BUSSCHER, W.J.; LAIRD, D.L.; AHMEDNA, M.; WATTS, D.W.; NIANDOU, M.A.S. (2009). Impact of Biochar Amendment on Fertility of a Southeastern Coastal Plain Soil. *Soil Science*, 174 (2), 105-112.
- PANDEY, V.; PATEL, A.; PATRA, D.D. (2016). Biochar ameliorates crop productivity, soil fertility, essential oil yield and aroma profiling in basil (*Ocimum basilicum* L.). *Ecological Engineering*, 90, 361-366.
- PARK, J.H.; OK, Y.S.; KIM, S.H.; CHO, J.S.; HEO, J.S.; DELAUNE, R.D.; SEO, D.C. (2016). Competitive adsorption of heavy metals onto sesame straw biochar in aqueous solutions. *Chemosphere*, 142, 77-83.
- PARK, J.H.; OK, Y.S.; KIM, S.H.; CHO, J.S.; HEO, J.S.; DELAUNE, R.D.; SEO, D.C. (2015). Evaluation of phosphorus adsorption capacity of sesame straw biochar on aqueous solution: influence of activation methods and pyrolysis temperatures. *Environmental Geochemistry and Health*, 37 (6), 969–983.
- RAZZAZ, A.; GHORBAN, S.; HOSAYNI, L.; IRANI, M.; ALIABADI, M. (2016). Chitosan nanofibers functionalized by TiO_2 nanoparticles for the removal of heavy metal ions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 58, 333-343.
- SOHI, S.; LOPEZ-CAPEL, E.; KRULL, E.; BOL, R. (2009). Biochar's roles in soil and climate change: A review of research needs. Melbourne, Australia: CSIRO.
- SOHI, S.P.; KRULL, E.; LOPEZ-CAPEL, E.; BOL, R. (2010). Chapter 2 – A review of biochar and its use and function in soil. *Advances in Agronomy*, 105, 47-82.

TRAN, H.V.; TRAN, L.D.; NGUYEN, TN. (2010). Preparation of chitosan/magnetite composite beads and their application for removal of Pb(II) and Ni(II) from aqueous solution. *Materials Science and Engineering: C*, 30 (2), 304-310.

VAN ZWIETEN, L.; KIMBER, S.; MORRIS, S.; CHAN, K.Y.; DOWNIE, A.; RUST, J.; JOSEPH, S.; COWIE, A. (2010). Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility. *Plant and Soil*, 327, 235-246.

WANG, Z.; GUO, H.; SHEN, F.; YANG, G.; ZHANG, Y.; ZENG, Y.; WANG, L.; XIAO, H.; DENG, S. (2015). Biochar produced from oak sawdust by Lanthanum (La)-involved pyrolysis for adsorption of ammonium (NH₄), nitrate (NO₃), and phosphate (PO₄³⁻). *Chemosphere*, 119, 646-653.

WU, S.; LIOU, T.; MI, F. (2009). Synthesis of zero-valent copper-chitosan nanocomposites and their application for treatment of hexavalent chromium. *Bioresource Technology*, 100 (19), 4348-4353.

YAO, Y.; GAO, B.; CHEN, J.; YANG, L. (2013). Engineered Biochar Reclaiming Phosphate from Aqueous Solutions: Mechanisms and Potential Application as a Slow-Release Fertilizer. *Environmental Science & Technology*, 47, 8700-8708.

YIN, Q.; REN, H.; WANG, R.; ZHAO, Z. (2018). Evaluation of nitrate and phosphate adsorption on Al-modified biochar: Influence of Al content. *Science of the Total Environment*, 631-632, 895-903.

ZENG, Z.; ZHANG, S.; LI, T.; ZHAO, F.; HE, Z.; ZHAO, H.; YANG, X.; WANG, H.; ZHAO, J.; RAFIQ, M. T. (2013). Sorption of ammonium and phosphate from aqueous solution by biochar derived from phytoremediation plants. *Biomedicine & Biotechnology*, 14 (12), 1152-1161.

ZHANG, A.; BIAN, R.; PAN, G.; CUI, L.; HUSSAIN, Q.; LI, L.; ZHENG, J.; ZHENG, J.; ZHANG, X.; HAN, X.; YU, X. (2012a). Effects of biochar amendment on soil quality, crop yield and greenhouse gas emission in a Chinese rice paddy: A field study of 2 consecutive rice growing cycles. *Field Crops Research*, 27, 153-160.

ZHANG, M.; GAO, B.; YAO, Y.; XUE, Y.; INYANG, M. (2012b). Synthesis of porous MgO-biochar nanocomposites for removal of phosphate and nitrate from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 210, 26-32.

ZHAO, X.; LV, L.; PAN, B.; ZHANG, W.; ZHANG, S.; ZHANG, Q. (2011). Polymer-supported nanocomposites for environmental application: A review. *Chemical Engineering Journal*, 170 (2-3), 381-394.

ZHU, D.Q.; KWON, S.; PIGNATELLO, J.J. (2005). Adsorption of single-ring organic compounds to wood charcoals prepared under different thermochemical conditions. *Environmental Science & Technology*, 39, 3990-3999.

ZHU, H.; JIA, S.; WAN, T.; JIA, Y.; YANG, H.; LI, J.; YAN, L.; ZHONG, C. (2011). Biosynthesis of spherical Fe₃O₄/bacterial cellulose nanocomposites as adsorbents for heavy metal ions. *Carbohydrate Polymers*, 86 (4), 1558-1564.

CAPÍTULO 1: BIOCARVÃO DE RESÍDUOS DE CENOURA QUIMICAMENTE MODIFICADO COM MAGNÉSIO: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ADSORÇÃO DE FÓSFORO EM SOLUÇÃO AQUOSA

RESUMO

O aumento contínuo da população mundial requer aumento da produção agrícola e, para tal, o uso de fósforo (P) é essencial. Considerando que as reservas de P são finitas, torna-se fundamental estudar a reciclagem e o reuso deste nutriente. Neste contexto, biocarvões obtidos a partir de resíduos da agricultura são materiais interessantes de serem estudados na área ambiental para a recuperação de P em solução e reuso deste elemento na agricultura. Este trabalho apresenta a síntese e a caracterização de um biocarvão obtido a partir da pirólise de resíduos de cenoura (*Daucus carota* L.) para estudos de adsorção de P em solução aquosa, para a produção de biocarvões a cenoura foi pirolisada em diferentes temperaturas, com e sem pré-tratamento com $MgCl_2$. O biocarvão dopado com Mg e pirolisado à 400°C (B/Mg400) apresentou maior eficiência na remoção de P em solução aquosa. A capacidade máxima de adsorção de P pelo B/Mg400 foi de 138 mg g⁻¹, conforme o modelo da Isoterma de Langmuir. As técnicas de caracterização indicaram que após a adsorção de P pelo B/Mg400 houve uma reação química entre espécies de Mg e de P com formação do composto $Mg(H_2PO_4)_2$, possibilitando a remoção de P da solução aquosa. O biocarvão obtido neste trabalho é um promissor adsorvente para reciclagem de P e apresenta potencial para ser usado como fertilizante de solo.

Palavras-chaves: biocarvão, cenoura, resíduo de agricultura, fósforo.

1. INTRODUÇÃO

O interesse da comunidade científica pelos biocarvões tem aumentado dia após dia, devido às propriedades e possibilidade de aplicações desses materiais nas áreas agrônômica e ambiental (Takaya et al., 2016). Os biocarvões são materiais produzidos a partir da pirólise de compostos orgânicos de diferentes origens (Lehmann, 2007). Devido a sua estrutura porosa e seus grupos funcionais abundantes, são considerados materiais multifuncionais (Chen et al., 2011). Por se tratar de materiais de baixo custo, sendo muitas vezes produzidos a partir de resíduos agrícolas ou de biomassas abundantes no ambiente, os biocarvões têm sido aplicados como material adsorvente com grande potencial para a remoção de contaminantes em solução aquosa (Jung et al., 2015).

Um típico contaminante comumente encontrado em águas residuais é o fósforo (P), sendo que a presença deste elemento em águas superficiais, principalmente em ambientes lênticos, pode desencadear a eutrofização dos corpos hídricos, levando a um expressivo crescimento de algas e causando diversas alterações qualitativas nestes ambientes (ANA, 2013; Aguiar et al., 2015). Segundo Luz-Basã e Basã (2004), a questão focal contemporânea não está em simplesmente remover este contaminante das águas, mas sim, em reutilizá-lo, principalmente como fertilizante. Nesse sentido, a utilização de biocarvões na remoção de P em solução aquosa e o reaproveitamento deste nutriente na agricultura têm sido foco de alguns estudos recentes (Yao et al., 2013).

Contudo, a adsorção direta de P por biocarvões é bastante improvável, uma vez que o P em solução aquosa e numa extensa faixa de valor de pH, apresenta-se na forma aniônica (oxiânion), e os biocarvões geralmente apresentam superfícies carregadas negativamente (Liu et al., 2016; Yao et al., 2011a). Dessa forma, estudos têm demonstrado que os biocarvões típicos, originários de diferentes matérias-primas,

podem não ser eficientes para adsorção direta de P, alcançando baixos valores de capacidade máxima de adsorção deste elemento em solução aquosa (Zeng et al., 2013).

Com o objetivo de possibilitar a adsorção de P em biocarvões, diferentes técnicas de modificação química da superfície desses materiais têm sido estudadas para o desenvolvimento de biocarvões modificados com cátions, como, por exemplo: magnésio (Zhang et al., 2012; Fang et al., 2014; Novais et al., 2018), magnésio/alumínio (Jung et al., 2015), alumínio (Yin et al., 2018), cálcio (Liu et al., 2016), dentre outros (Chen et al., 2011; Park et al., 2015; Wang et al., 2015). Essas modificações químicas, com a inserção de cátions nos biocarvões, possibilitam alcançar elevadas taxas de remoção de P devido ao surgimento de uma ponte catiônica entre o biocarvão e o ânion a ser adsorvido (Novais et al., 2018).

A cenoura (*Daucus carota* L.) é uma das culturas mais eficientes no acúmulo de biomassa (Diamantopoulou et al., 2011) e, por isso torna-se uma interessante matéria-prima para a produção de biocarvões. Em torno de 40% de toda a cenoura produzida no Brasil vem da região do Alto Paranaíba, no Estado de Minas Gerais (Vilela e Borges, 2008). Nessa região, elevadas produtividades (acima de 80 t ha⁻¹) são alcançadas (Marouelli et al., 2007) e de acordo com relatos de produtores dessa região de 20 a 40% da cenoura produzida é descartada por diferentes motivos, gerando grande quantidade de resíduos orgânicos.

Até o momento não foram encontrados na literatura trabalhos sobre a utilização do resíduo de cenoura para a produção de biocarvões e remoção de P em solução aquosa. Dessa forma, os objetivos deste estudo foram: (i) sintetizar e caracterizar biocarvões derivados de rejeitos de cenoura, a partir da pirólise da biomassa em diferentes temperaturas, e realizar nestes materiais a dopagem com magnésio pelo pré-

tratamento da cenoura em solução de MgCl_2 ; e (ii) verificar a aplicação destes materiais na adsorção de P de soluções aquosas.

2. MATERIAL E MÉTODOS

As cenouras (*Daucus carota* L.) utilizadas como matéria-prima (biomassa) na produção dos biocarvões foram coletadas na região do Alto Paranaíba, Minas Gerais, Brasil. Para a pirólise da cenoura em forno tubular foi utilizado o gás N_2 (99,99 %) da White Martins. Todos os reagentes químicos utilizados neste trabalho possuíam grau de pureza analítico, sendo utilizados os seguintes reagentes: KH_2PO_4 (99 % da Dinâmica), $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99 % da Vetec), HCl (37 % da Moderna), NaOH (98,4 % da Neon), NaCl (99 % da Isofar), NaNO_3 (99 % da Dinâmica), NaHCO_3 (99,7 % da Synth), Na_2SO_4 (99 % da Dinâmica). Todas as soluções foram preparadas utilizando-se água deionizada através do sistema Millipore MilliQ[®], que também foi utilizada na lavagem da matéria-prima.

2.1. Preparo de biocarvão

As cenouras foram lavadas com água deionizada para remoção das impurezas, processadas e secas em estufa a 80 °C por 72 h. Subsequentemente, a biomassa seca foi triturada utilizando um moinho de facas e peneirada até um tamanho de partícula inferior a 0,595 mm (30 mesh). Os biocarvões foram obtidos por pirólise lenta do pó de cenoura em um forno tubular com uma taxa de aumento de temperatura de 10 °C min⁻¹, sob atmosfera de N_2 , com fluxo de 150 cm³ min⁻¹, até atingir cinco diferentes patamares de temperaturas (200 °C, 300 °C, 400 °C, 500 °C e 600 °C). As amostras permaneceram nos patamares de temperatura por um tempo de 4 h. Após este procedimento, os biocarvões foram peneirados utilizando peneira com malha de 0,149 mm (100 mesh).

Os biocarvões produzidos foram então nomeados como B200, B300, B400, B500 e B600, de acordo com as respectivas temperaturas de aquecimento supracitadas.

Para a obtenção dos biocarvões provenientes de cenoura com pré-tratamento em solução de magnésio, o pó de cenoura foi mergulhado durante 2 h em uma solução de MgCl_2 com proporção massa para volume de 1:10, seco em estufa a 80 °C por 72 h e triturado no moinho de facas novamente. Para o preparo dessa solução, 120 g de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidos em 360 mL de água deionizada. Após este pré-tratamento a cenoura foi pirolisada nas temperaturas de 200 °C, 300 °C, 400 °C, 500 °C e 600 °C. Então, os biocarvões dopados com magnésio foram passados em peneira com malha < 0,149 mm e nomeados como B/Mg200, B/Mg300, B/Mg400, B/Mg500 e B/Mg600, de acordo com as temperaturas de pirólise respectivamente.

2.2. Seleção do biocarvão com maior eficiência na adsorção de P

Para fins de seleção do biocarvão com maior capacidade de remoção de P em solução aquosa, os biocarvões produzidos foram testados em um ensaio de adsorção em batelada com o objetivo de avaliar o efeito da temperatura pirolítica e do pré-tratamento da biomassa em solução de MgCl_2 na adsorção de P. Para isso, foram adicionados 100 mg de cada biocarvão produzido em 50 mL de soluções contendo 30 mg L^{-1} de P. As suspensões foram mantidas sob agitação em banho termostatizado à 25 °C durante 36 h.

O biocarvão que apresentou maior eficiência na remoção de P em solução aquosa foi caracterizado por diferentes técnicas de análise e utilizado nos demais estudos de adsorção.

2.3. Caracterização do biocarvão com maior eficiência na adsorção de P

Para a determinação das fases e do nível de organização atômica do biocarvão, análises de difração de raios X no pó (DRXP) foram realizadas em um equipamento Shimadzu XRD-6000, usando um cristal de grafite como monocromador para selecionar a radiação do Cu-K α_1 com $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, com velocidade de varredura reduzida, com um passo de $0,01^\circ$ a cada 10 s. A faixa de varredura (2θ) foi de 4 a 70° .

As análises termogravimétricas acopladas à calorimetria exploratória diferencial e à espectrometria de massas (TGA-DSC-MS) foram realizadas usando um equipamento Netzsch modelo STA 409 PC – Luxx acoplado a um Netzsch modelo QMS 403 C – Aeölos. A taxa de aquecimento utilizada foi de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, com fluxo de nitrogênio (99% N₂) de $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, e a faixa de aquecimento foi da temperatura ambiente até $1.000 \text{ }^\circ\text{C}$. A quantidade de massa da amostra utilizada foi de aproximadamente 10 mg.

As análises de área superficial específica e diâmetro médio de poros foram conduzidas utilizando o método BET em um aparelho Autosorb – Quantachrome Nova 1200; o volume total de poros foi estimado a partir de um único ponto de N₂ adsorvido a uma pressão relativa de cerca de 0,86 e a distribuição do tamanho de poros foi construída por meio da análise dos dados de dessorção usando o método BJH. Antes das análises as amostras foram degaseificadas por 2 h à uma temperatura de $120 \text{ }^\circ\text{C}$.

A morfologia e a composição elementar da superfície dos materiais foram investigadas por microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia dispersiva de raios X (MEV-EDS), utilizando um microscópio de varredura Quanta 3D FEG. Para isto, as amostras foram suportadas nos porta-amostras pela dispersão do pó sobre fita adesiva dupla face condutora. Para a identificação dos grupos funcionais presentes nos biocarvões, medidas de espectroscopia de fotoelétrons (XPS) foram feitas

em um espectrômetro UNI-SPECS UHV. Os espectros foram obtidos usando uma fonte de magnésio com linha K α (E = 1253,6 eV) e a passagem de energia no analisador foi definida em 10 eV. A pressão na câmara analítica foi mantida menor que 10⁻⁷ Pa. A escala de energia de ligação foi calibrada utilizando a linha 4f do Au. A composição superficial do material foi estudada com base nas áreas e energias de ligação dos níveis centrais C 1s, O 1s, Mg 1s e P 2p.

2.4. Experimentos de Adsorção de P

As soluções contendo P em diferentes concentrações utilizadas na condução dos experimentos de adsorção foram preparadas a partir da dissolução de KH₂PO₄ em água deionizada. Uma solução aquosa estoque de 1000 mg L⁻¹ de P foi preparada e, posteriormente, foram feitas diluições desta solução durante as etapas do trabalho.

Todos os experimentos de adsorção foram realizados em triplicata e os valores médios foram relatados. Foram utilizados tubos Falcon de 50 mL, sendo o sobrenadante separado do material sólido por centrifugação. As concentrações de P na fase líquida foram determinadas pelo método espectrofotométrico azul de molibdênio em um espectrofotômetro UV-vis (Thermo modelo Evolution 300) (Braga e Defelipo, 1974).

A quantidade de P adsorvido foi calculada usando a Equação 1.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (1)$$

em que q_e é a quantidade de P adsorvida (mg g⁻¹), C_0 é a concentração inicial de P (mg L⁻¹), C_e é a concentração de P no equilíbrio (mg L⁻¹), V é o volume do solvente (L), e m é a massa da amostra de adsorvente (g).

2.4.1. Cinética de adsorção

Com base no ensaio de adsorção em batelada realizado na seção 2.2, o biocarvão que apresentou maior taxa de remoção de P foi selecionado para a realização do estudo de cinética de adsorção. Neste estudo, erlenmeyers contendo 500 mL de soluções de P (60 mg L^{-1}) e 1,0 g de biocarvão foram mantidos sob agitação em banho termostatizado a 25°C . Em diferentes intervalos de tempo de 0,5 h até 96 h, foram retiradas alíquotas das suspensões e a concentração de P foi determinada seguindo o método descrito no item 2.4. Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (Equação 2) e de pseudo-segunda ordem (Equação 3) foram utilizados para simular a cinética experimental.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2)$$

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

em que, k_1 e k_2 são respectivamente as constantes da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (h^{-1}), q_e e q_t são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t respectivamente (mg g^{-1}).

2.4.2. Isoterma de adsorção

Os ensaios para a construção das isotermas de adsorção foram realizados utilizando uma massa constante de 100 mg do biocarvão selecionado segundo experimento descrito na seção 2.2, a qual foi adicionada à 50 mL de soluções de contendo P. As concentrações de P nas soluções variaram entre 25 e 350 mg L^{-1} . As suspensões foram mantidas sob agitação em banho termostatizado à 25°C durante 36 h. Os modelos de isotermas de Langmuir (Equação 4) (Langmuir, 1918) e Freundlich (Equação 5) (Freundlich, 1906) foram utilizados para descrever a adsorção de P no biocarvão.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

em que, q_e é a quantidade adsorvida do soluto no equilíbrio por grama do adsorvente (mg g^{-1}), C_e é a concentração do soluto no equilíbrio (mg L^{-1}), q_m (mg g^{-1}) é a capacidade máxima de adsorção, K_L e K_F são respectivamente as constantes de Langmuir e de Freundlich e n é uma constante que relacionada à intensidade da adsorção.

2.4.3. Influência do pH

O efeito do pH da solução inicial na adsorção de P foi avaliado. Para isso, 100 mg do biocarvão selecionado foram adicionados a 50 mL de soluções aquosas contendo P (275 mg L^{-1}) com cinco diferentes valores de pH (2, 4, 6, 8 e 10) e mantidos sob agitação a 25°C durante 36 h. Para ajustar os valores de pH foram utilizadas soluções de HCl e NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

2.4.4. Influência de íons coexistentes

Para o estudo da influência de íons coexistentes em solução na adsorção de P pelo biocarvão, foram preparadas suspensões contendo 100 mg de biocarvão em 50 mL de H_2O com uma concentração de P de 275 mg L^{-1} , a qual foi adicionada a partir de uma solução de KH_2PO_4 . Nestas suspensões foram adicionadas, separadamente, NaCl, NaNO_3 , NaHCO_3 e Na_2SO_4 na concentração dos ânions em solução de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Todas as suspensões foram mantidas sob agitação a uma temperatura de 25°C por 36 h. Foram medidos os valores de pH inicial e final das soluções.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Seleção do biocarvão a ser estudado

A Figura 1 apresenta a taxa de remoção de P para os diferentes biocarvões produzidos, obtidos em diferentes temperaturas, com e sem pré-tratamento com magnésio.

Valores negativos de taxa de remoção foram obtidos para os biocarvões sem pré-tratamento com magnésio em todas as temperaturas de pirólise, o que indica que os mesmos não foram capazes de remover P da solução e, ainda, liberaram na solução quantidades de P previamente presentes em suas superfícies provenientes da biomassa da cenoura. Este resultado corrobora com o estudo de Yao et al. (2011a) que demonstraram que devido à superfície do biocarvão sem pré-tratamento (sem modificações químicas) possuir um potencial zeta negativo muito alto, ânions provenientes do P, como o fosfato, não são adsorvidos.

As taxas de remoção de P apresentadas pelos biocarvões com modificação química demonstraram que o pré-tratamento em solução contendo Mg^{2+} realizado no pó de cenoura possibilitou a adsorção de P da solução. Zhang et al. (2012) demonstraram que a realização desse pré-tratamento possibilitou a obtenção de um biocarvão com partículas de MgO em sua matriz; entretanto, os autores não trabalharam com resíduos de cenoura para obtenção do biocarvão. E, ainda, Yao et al. (2011a) indicaram que os nanocompósitos de MgO, na superfície do biocarvão, têm forte capacidade de se ligarem aos ânions provenientes do P em solução aquosa.

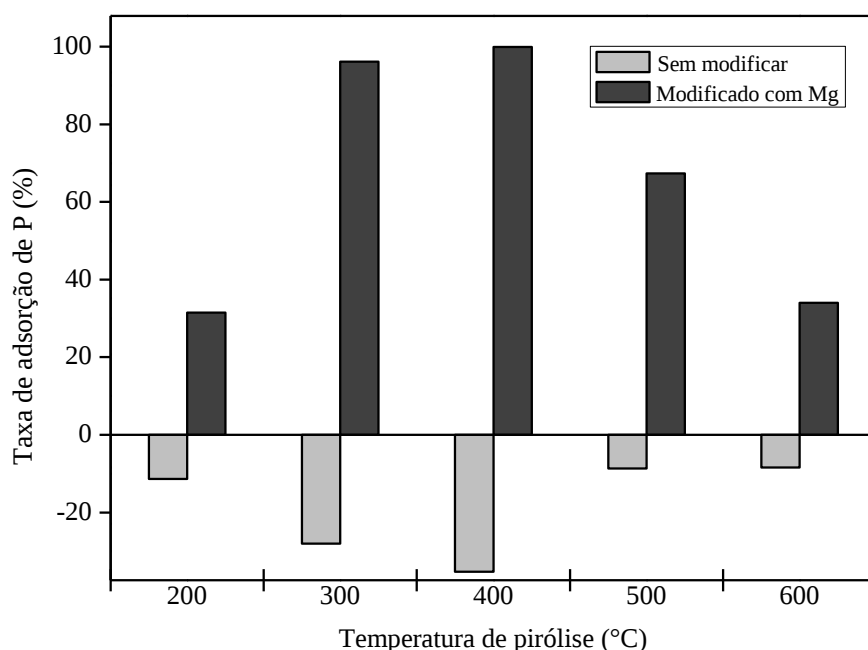


Figura 1. Comparação das taxas de adsorção de P utilizando biocarvões com e sem dopagem com magnésio, produzidos em diferentes temperaturas de patamar como adsorventes.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 1, o B/Mg400 apresentou a maior taxa de remoção de P (99,95 %) dentre todos os adsorventes testados e, portanto, foi selecionado para a caracterização de suas propriedades físico-químicas e condução dos demais experimentos de adsorção de P. Observa-se que a taxa de adsorção de P entre as temperaturas 300 °C e 400 °C foram próximas, porém mesmo com o menor custo de pirólise para uma menor temperatura, optou-se pelo biocarvão pirolisado a 400 °C, pois segundo Lei e Zhang (2013), biocarvões produzidos em maiores temperaturas de pirólise têm maior capacidade de retenção de água no solo, o que seria uma vantagem para o reuso deste material no solo. Além disso, há aumento na estabilidade de C com o aumento da temperatura.

3.2. Caracterização dos Biocarvões

Além da caracterização do B/Mg400, também foram feitas algumas análises do B400 e do B/Mg400 após a adsorção de P, nomeado como B/Mg400-P, para fins comparativos.

3.2.1. Difração de Raios X no Pó (DRXP)

Os difratogramas obtidos para os biocarvões B400, B/Mg400 e B/Mg400-P são apresentados na Figura 2. Os difratogramas apresentam padrões de difração com fases relativas à compostos de magnésio: $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgCl_2 e MgO , o que evidencia a eficiência do processo de dopagem do biocarvão com magnésio. Na Figura 2(a), o B400 apresenta em sua estrutura picos de difração referentes à presença de grafite (#), KOH (■) e $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (□). A ausência de picos em 2θ próximo de 22° , indica que não há celulose remanescente no B400, sendo esta totalmente decomposta durante a pirólise.

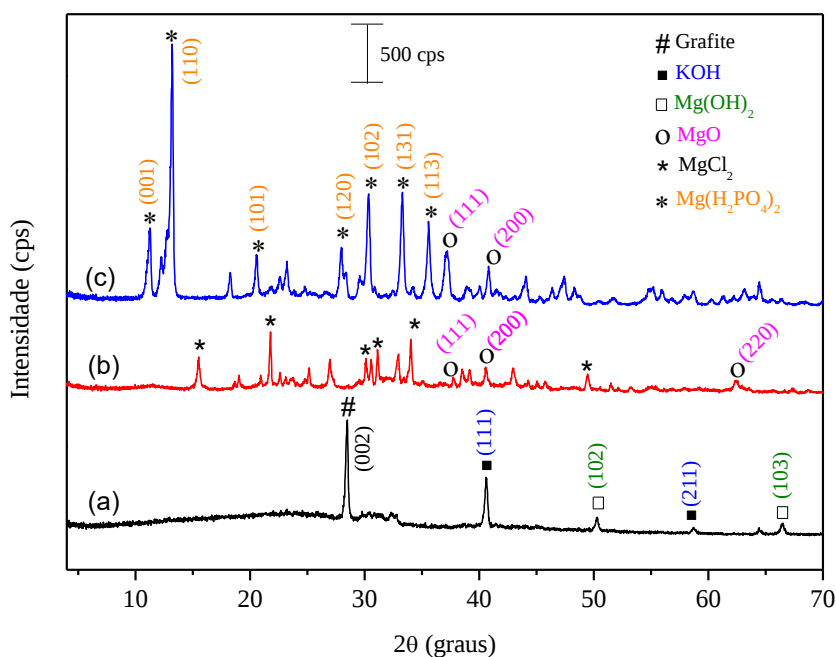


Figura 2. Difratogramas de raios X para (a) biocarvão pirolizado a 400°C (B400), (b) biocarvão dopado com magnésio pirolizado a 400°C (B/Mg400) e (c) biocarvão dopado com magnésio pirolizado a 400°C após a adsorção de fósforo (B/Mg400-P).

O DRXP do B/Mg400, Figura 2(b), apresentou diferentes picos de difração em relação ao B400, os quais referem-se à presença de MgCl_2 (*) e MgO (o). Estes resultados, que mostram a presença das fases de MgCl_2 e MgO , corroboram com os resultados encontrados nas análises de XPS. Após a adsorção de P pelo B/Mg400, Figura 2c, foi observado o aparecimento de novos picos de difração, com destaque para a formação de $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (*) no biocarvão. Neste caso, a presença de $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ foi evidenciada também nas análises de XPS, assim como a presença de P neste material foi detectada na análise de EDS.

3.2.2. Análise termogravimétrica acoplada à calorimetria exploratória diferencial e à espectrometria de massas (TGA-DSC-MS)

As curvas de TGA-DSC e TGA-MS para a decomposição térmica, sob atmosfera de N_2 , da cenoura sem e com pré-tratamento em solução de MgCl_2 são apresentadas nas Figuras 3 e 4, respectivamente. Para a cenoura sem pré-tratamento com solução de MgCl_2 , Figura 3, podem ser observados três estágios principais de decomposição térmica. A perda de massa deste material ocorre durante todo o processo de aquecimento até a temperatura final de 1.000°C , sendo que a perda mais pronunciada ocorre na faixa de temperatura entre 30°C e 400°C . O primeiro estágio de decomposição térmica ocorre entre as temperaturas de 30°C até 120°C , com perda de massa de 5 %, está associado segundo os resultados de MS, Figura 3(b), à evaporação de moléculas de H_2O ($m/z = 18$) adsorvidas. Nesta primeira etapa de decomposição, a curva DSC exibe um processo endotérmico.

O segundo e principal estágio de decomposição, que ocorre entre as temperaturas de 120°C e 400°C , com perda de massa de 57 %, está associado à decomposição de hemicelulose, celulose e lignina da biomassa (Wang et al., 2015). A

partir do segundo estágio, a curva DSC mostra a ocorrência predominante de processos exotérmicos. Os resultados de TGA-MS para esta etapa mostram a evaporação de moléculas de H_2O ($m/z = 18$) provenientes de reações de desidratação e também CO_2 ($m/z = 44$), originários da decomposição da biomassa.

O estágio final de decomposição, que ocorre após 400 °C, com perda de massa de 16 %, envolve principalmente a formação do biocarvão. Em temperaturas mais elevadas a estrutura do biocarvão sofre transição de fase, o que ocasiona o aparecimento de grafite (Nassar et al., 1996).

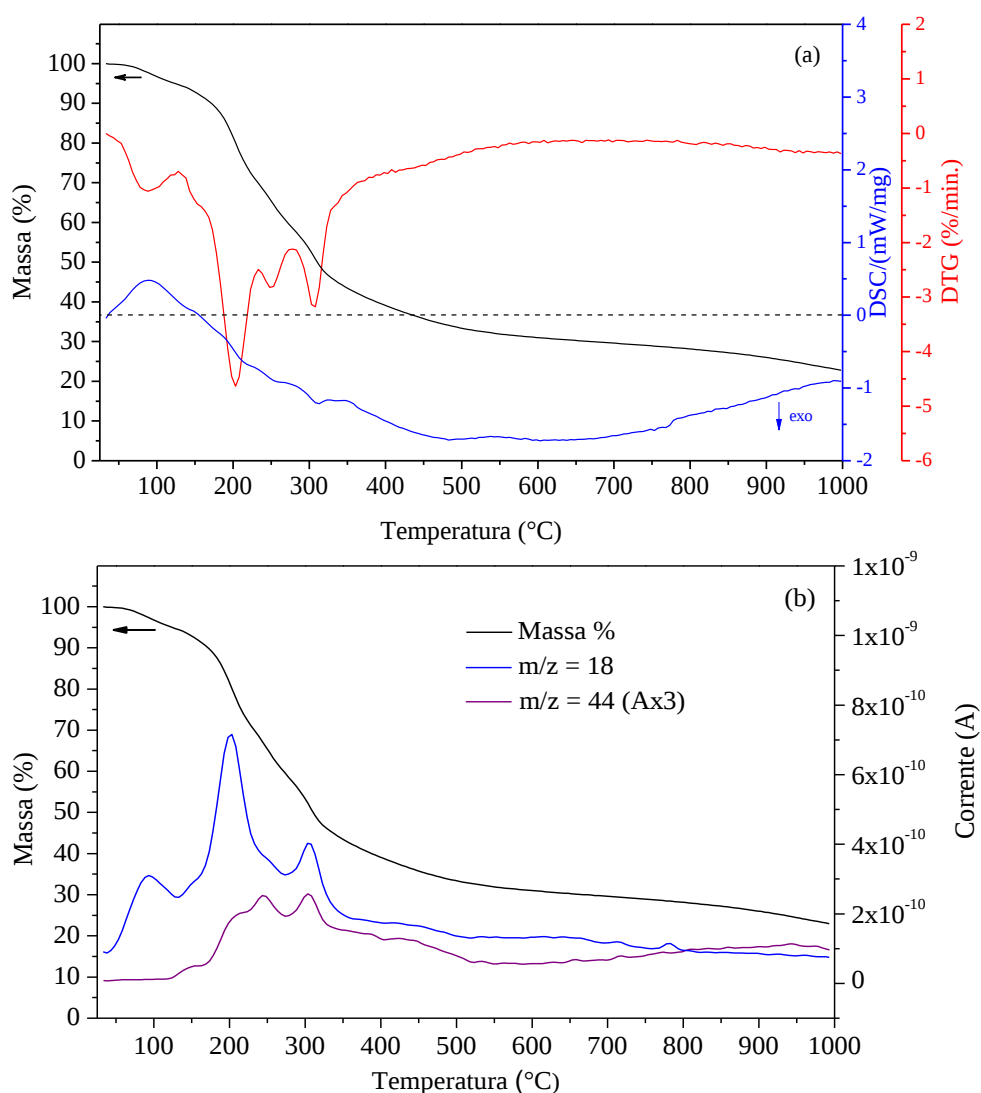


Figura 3. Análise termogravimétrica (TGA) da cenoura em atmosfera de nitrogênio (a) TGA e a termogravimetria derivada acoplada à calorimetria exploratória diferencial (TGA-DTG-DSC) e (b) TGA acoplada à espectrometria de massas (TGA-MS).

A Figura 4 apresenta as análises de TGA-DTG-DSC e TGA-MS para a decomposição térmica da cenoura pré-tratada com MgCl_2 . Para este material, a curva TG, Figura 4(a), mostrou quatro etapas principais de decomposição térmica, entre as faixas de temperatura de 30 °C até 100 °C, de 100 °C até 240 °C, de 240 °C até 400 °C e acima de 400 °C. Esta diferença entre as etapas de decomposição em relação ao biocarvão não submetido ao pré-tratamento com MgCl_2 (descrito anteriormente) provavelmente ocorre devido à combinação dos efeitos da decomposição da biomassa juntamente com a formação de MgO durante a pirólise.

Na primeira etapa de decomposição térmica, de 30 °C até 100 °C, a curva MS apresentada na Figura 4(b) mostra a remoção da H_2O residual ($m/z = 18$). Nesta etapa, a porcentagem de perda de massa foi de 4 % e a curva DSC mostra a ocorrência de um processo endotérmico. A segunda etapa de decomposição térmica, de 100 °C até 240 °C, pode ser atribuída à degradação dos hidratos de MgCl_2 e, também, à decomposição de hemicelulose, celulose e lignina com decorrente perda de H_2O ($m/z = 18$) e de outros compostos (Wang et al., 2015). A porcentagem de perda de massa foi de 38 %.

Na terceira etapa de decomposição, de 240 °C até 400 °C, a perda de massa provavelmente ocorre com a formação de hidroxicloreto de magnésio (MgOHCl) e degradação de hidratos (Zhang et al., 2012). Nesta etapa, a porcentagem de perda de massa mostrada foi de 10 % e a curva DSC mostra a predominância de um processo exotérmico. Na quarta e última etapa, em temperaturas acima de 400 °C, a perda de massa pode ser atribuída à degradação de MgOHCl e formação de MgO (Zhang et al., 2012). A perda de massa nessa última etapa foi de 26 %.

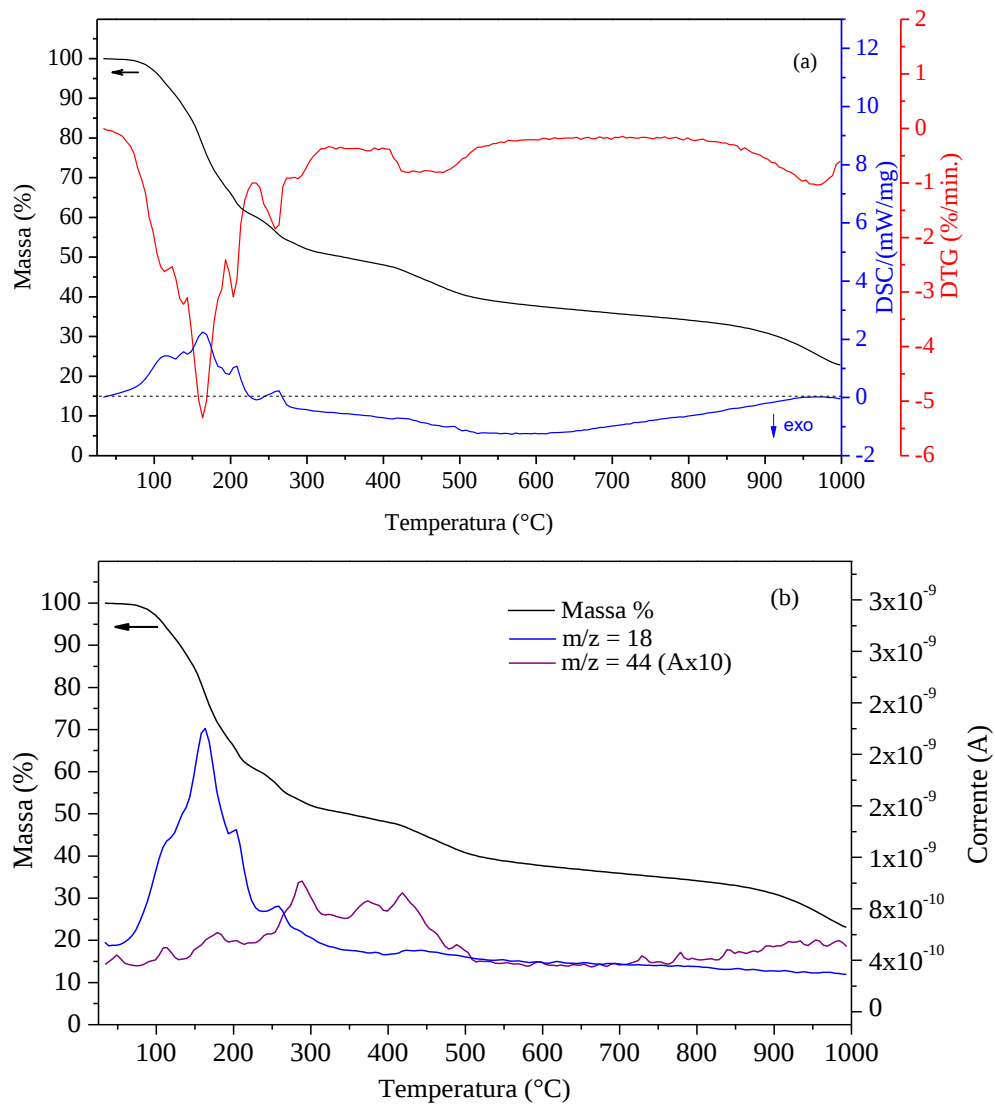


Figura 4. Análise termogravimétrica (TGA) da cenoura tratada com magnésio em atmosfera de nitrogênio (a) TGA e a termogravimetria derivada acoplada à calorimetria exploratória diferencial (TGA-DTG-DSC) e (b) TGA acoplada à espectrometria de massas (TGA-MS).

3.2.3. Área superficial específica e tamanho médio de poros

Para biocarvões, a área superficial específica (AS) e o tamanho médio de poros são propriedades que podem variar bastante dependendo do tipo de biomassa utilizada na síntese, da temperatura de pirólise, incluindo a velocidade do programa de temperatura, e da dopagem ou não do material de partida (Ahmad et al., 2014; Tan et al., 2016). A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos de área superficial específica, volume total de poros (VTP) e diâmetro médio de poros para o B400 e B/Mg400. Os

dados da Tabela 1 mostram que o biocarvão dopado com magnésio (B/Mg400) apresentou maiores valores de AS, VTP e de diâmetro médio de poros (DMP) em relação ao B400. Estes resultados indicam que propriedades físicas mais adequadas para a adsorção de P podem ser produzidas pela dopagem do biocarvão com magnésio. Os biocarvões sintetizados apresentaram diâmetro de poros característicos de materiais mesoporosos (poros entre 2 e 50 nm) (Thommes et al., 2015).

Tabela 1. Área superficial específica BET-N₂ (AS), volume total de poros (VTP) e diâmetro médio de poros (DMP) para B400 e B/Mg400

Amostra	AS (m ² g ⁻¹)	VTP (cm ³ g ⁻¹)	DMP (Å)
B400	2,32	0,0017	30,10
B/Mg400	12,65	0,0133	42,03

3.2.4. Microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia dispersiva de raios X (MEV-EDS)

Os resultados das análises de MEV-EDS para os biocarvões B400, B/Mg400 e do B/Mg400-P, são apresentadas na Figura 5 e na Tabela 2. A morfologia da superfície dos dois biocarvões antes da adsorção de P apresentou ser áspera e porosa, Figuras 5(a) e 5(b). O resultado de EDS do B400 (Figura 5a) mostrou que o biocarvão produzido é rico em potássio (Tabela 2). O B/Mg400 (Figura 5b) apresentou em sua estrutura o crescimento de pequenos aglomerados uniformemente depositados ao longo da superfície do biocarvão, provavelmente pela formação de MgO. Conforme mostrado na imagem de MEV, Figura 5c, o B/Mg400-P mostrou *clusters* nanoestruturados (flocos) de Mg-P na superfície do carbono, que não foi observado na amostra de biocarvão original. Dessa forma, os resultados sugerem que a espécie formada foi possivelmente Mg(H₂PO₄)₂ em decorrência do valor do pH inicial de adsorção, que foi de aproximadamente 5, resultados semelhantes foram obtidos por Yao et al. (2013). Nesse valor de pH, o P em solução existe em uma maior fração molar na forma de H₂PO₄⁻. A

formação do $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ pôde ser confirmada por meio das análises de DRXP e de XPS.

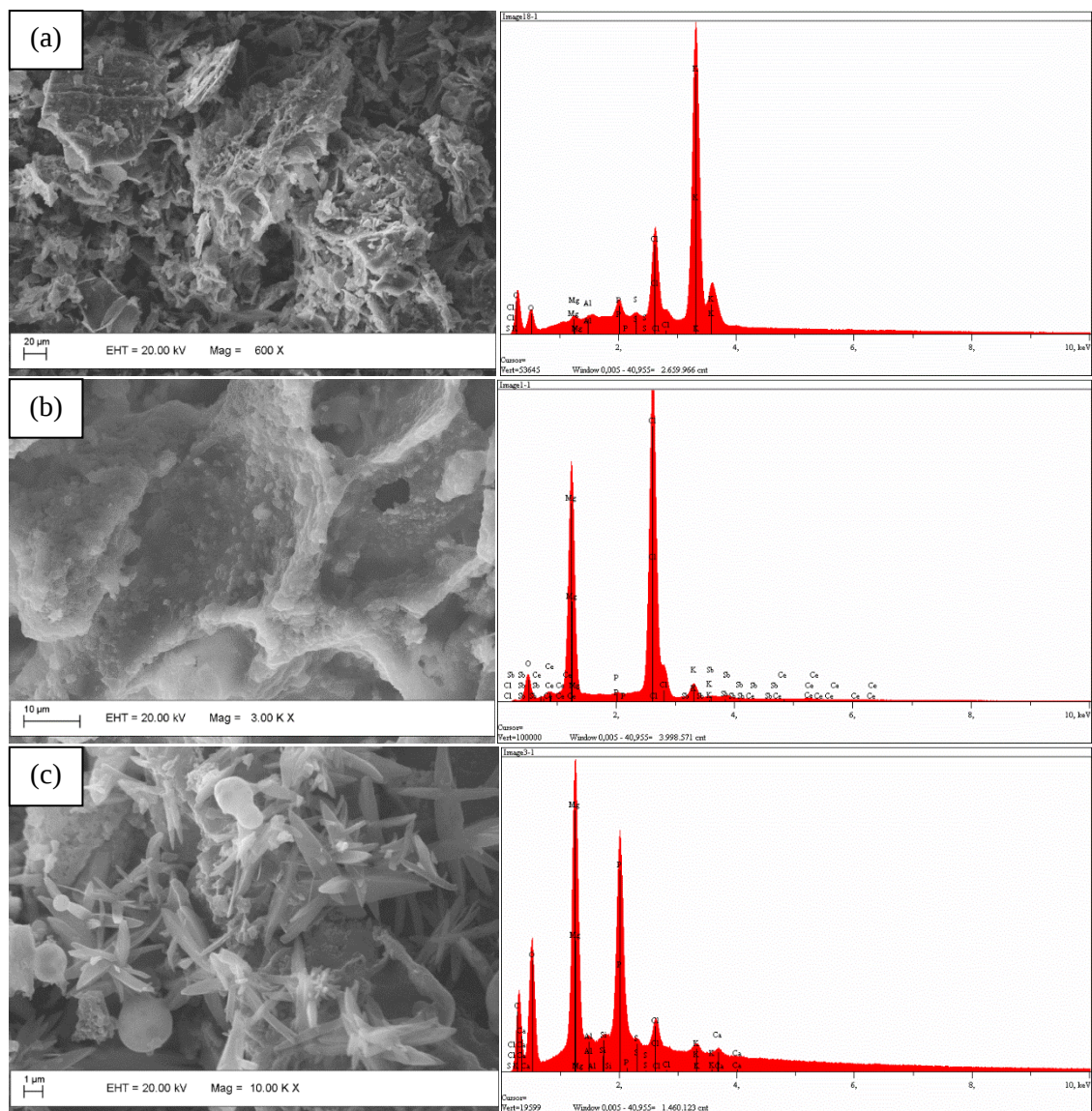


Figura 5. Imagens representativas de microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia dispersiva de raios X (MEV-EDS) das amostras (a) biocarvão pirolisado a 400 °C (B400), (b) biocarvão dopado com magnésio pirolisado a 400 °C (B/Mg400) e (c) biocarvão dopado com magnésio pirolisado a 400 °C após a adsorção de fósforo (B/Mg400-P).

Tabela 2. Composição elementar percentual obtida por EDS das amostras B400, B/Mg400 B/Mg400-P

Elemento	Composição (%)		
	B400	B/Mg400	B/Mg400-P
C	42,78	5,26	45,00
O	25,85	27,27	33,13
Mg	0,69	29,48	11,28
P	1,15	0,20	7,30
Cl	5,68	35,58	0,97
K	23,37	1,90	0,31

3.2.5. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A adsorção de P no B/Mg400 foi confirmada pela análise XPS. A seguir serão apresentados os resultados obtidos para composição superficial e estrutura química local do B/Mg400 e B/Mg400-P utilizando XPS.

3.2.5.1. Composição

As concentrações atômicas de C, O, Mg e P no B/Mg400 e no B/Mg400-P, obtidas a partir dos espectros de varredura exploratória com precisão de $\pm 10\%$ utilizando XPS, são apresentadas na Tabela 3. Conforme esperado, foi observado um forte aumento da concentração de P no biocarvão após o experimento de adsorção de P (B/Mg400-P). O aumento da concentração atômica de oxigênio no B/Mg400-P indica a presença (formação) de fosfatos na amostra.

Tabela 3. Composição das amostras de biocarvões

Amostra / Elementos	[% atômica]*	
	B/Mg400	B/Mg400-P
Carbono (C 1s)	46,1	34,2
Oxigênio (O 1s)	25,7	39,3
Magnésio (Mg 2p)	25,7	16,4
Fósforo (P 2p)	<0,05	10,1

* Erro: $\pm 10\%$

3.2.5.2. Estrutura química local

Os espectros XPS de carbono (C 1s) para os dois biocarvões, B/Mg400 e B/Mg400-P, são apresentados nas Figuras 6(a) e 6(b), respectivamente. Pode ser visto pelo dois espectros uma componente principal, que aparece em torno de 284,5 eV, relacionada com presença de carbono (CCsp²) nos dois biocarvões. A componente em 285,3 eV foi atribuída às ligações C-CH. Na parte da calda de maior energia de ligação podem ser identificados os grupos oxigenados de éter/álcool (C-O em ~286,4 eV), da carbonila (C=O em 287,8 eV) e da carboxila (O-C=O em ~289,3 eV).

O ambiente químico das duas amostras é bem parecido, exceto de uma nova componente em 282,5 eV no espectro do B/Mg400-P (Figura 6b). Como esta faixa de energia de ligação está relacionada com presença de carbetos (de metais) sugere-se uma interação C-Mg. Ligações C-Mg estão relacionadas com a menor componente em 1306,1 eV do espectro Mg 1s.

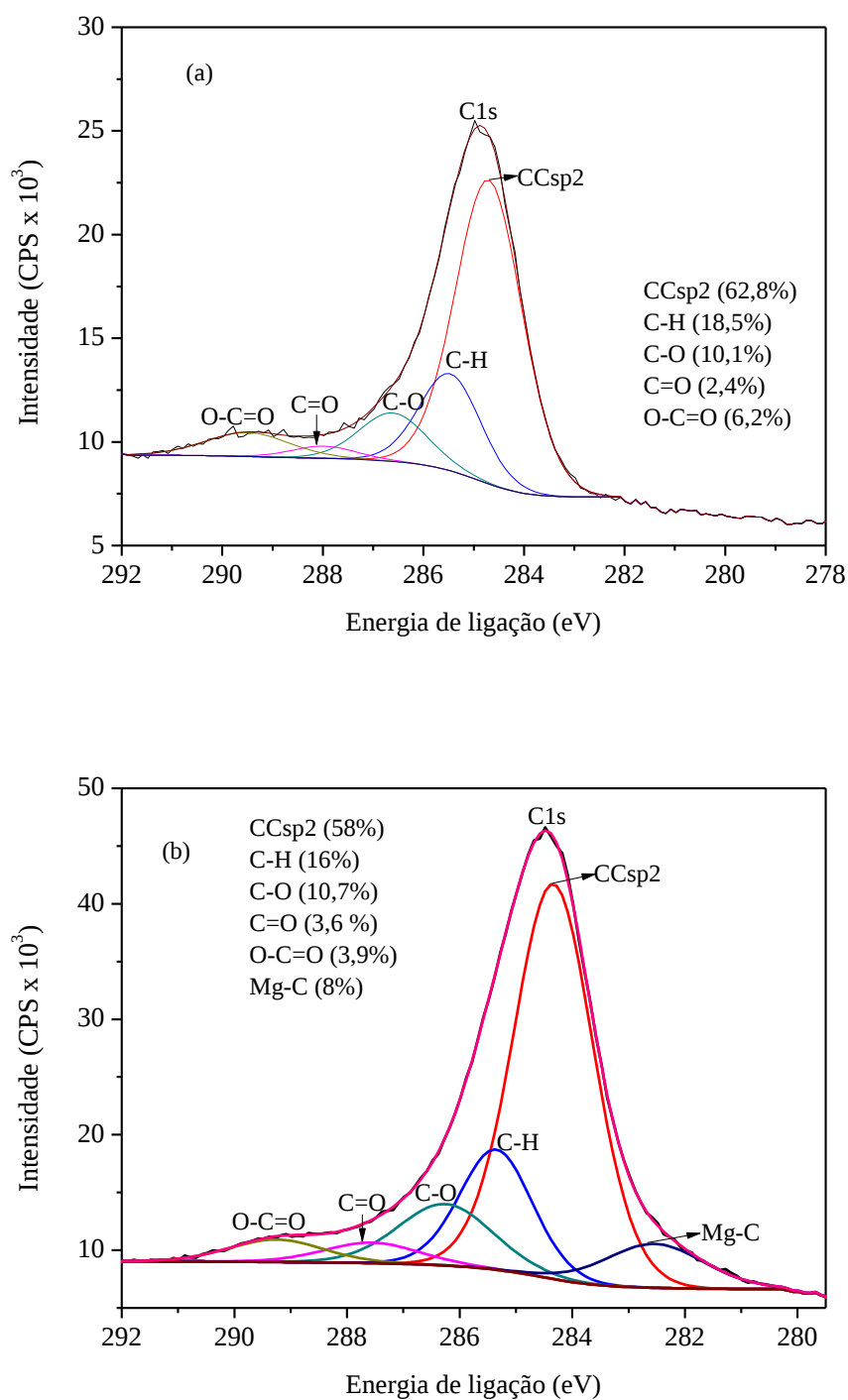


Figura 6. Espectro obtido por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) do carbono do (a) biocarvão dopado com magnésio pirolisado a 400 °C (B/Mg400) e (b) biocarvão dopado com magnésio pirolisado a 400 °C após a adsorção de fósforo (B/Mg400-P).

A proporção das intensidades referente aos grupos C-O e O-C=O, já identificados no espectro C 1s, pode ser conferida no espectro de oxigênio em 533,0 eV e 533,9 eV, respectivamente (Figura 7).

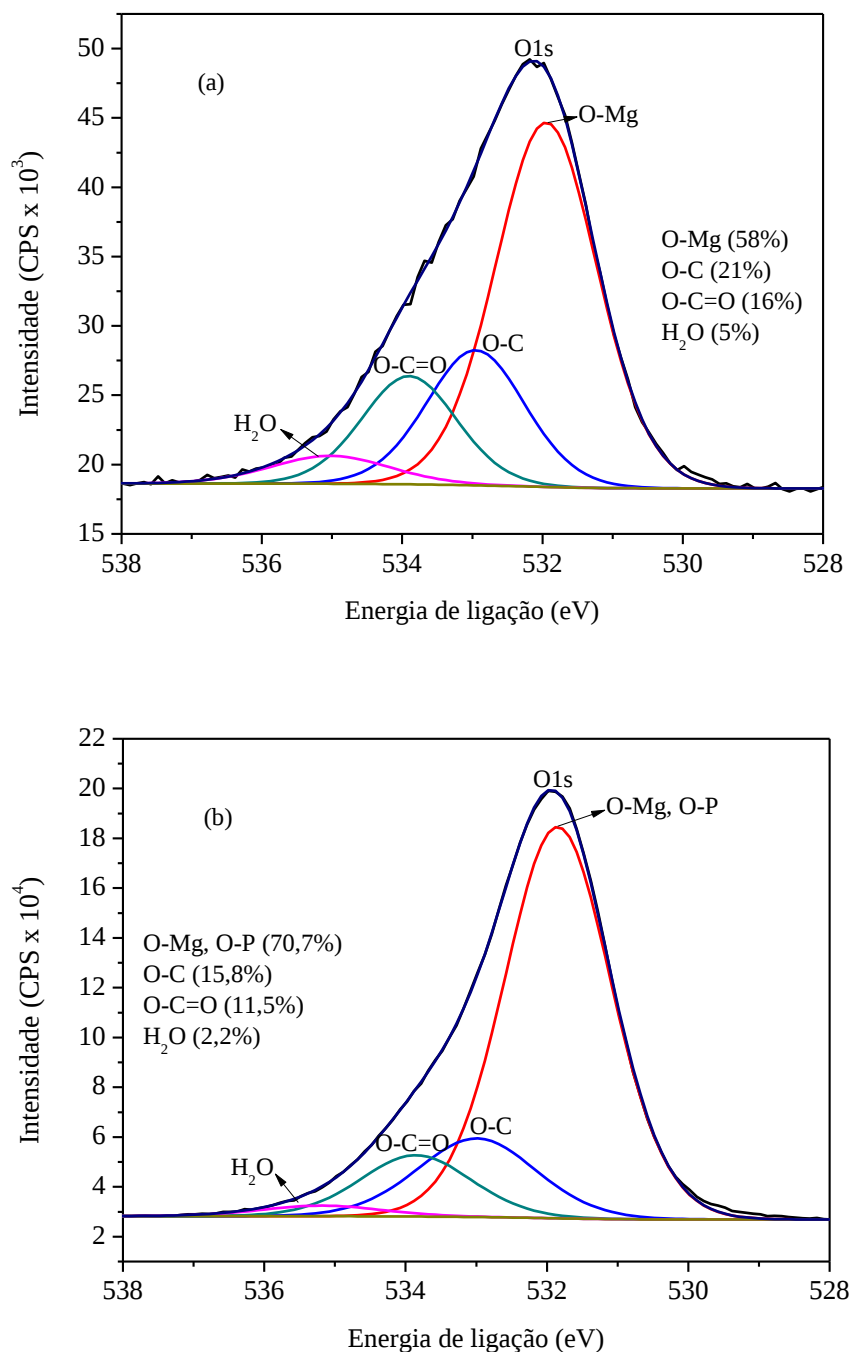


Figura 7. Espectro obtido por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) do oxigênio do (a) biocarvão dopado com magnésio pirolisado a 400 °C (B/Mg400) e (b) biocarvão dopado com magnésio pirolisado a 400 °C após a adsorção de fósforo (B/Mg400-P).

A mais intensa componente em 531,9 eV é relacionada com grupos O-Mg no caso da amostra B/Mg400 (Figura 7) e com grupos O-Mg e O-P no caso da amostra B/Mg400-P (Figura 7b), ambas com mesma energia de ligação. No caso da ligação O-P, esta está relacionada com a presença de oxianions de P presentes no material. Em 533,0 eV verifica-se a presença de pequena fração de água molecular retida nos poros do material.

A principal intensidade do espectro de magnésio para o B/Mg400 em 1305,2 eV pode ser atribuída ao MgO no material (Figura 8a).

A menor componente, no caso da amostra B/Mg400-P, em 1.306 eV, pode ser relacionada com a interação de Mg com P pela formação da espécie $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ no material, Figura 8(b). A formação desta espécie também foi observada por Yao et al., (2013). A ligação Mg-C (Figura 8a) é uma ligação fraca que pode ser quebrada pela presença de água, dessa forma, após a adsorção de P essa ligação não foi observada na Figura 8(b).

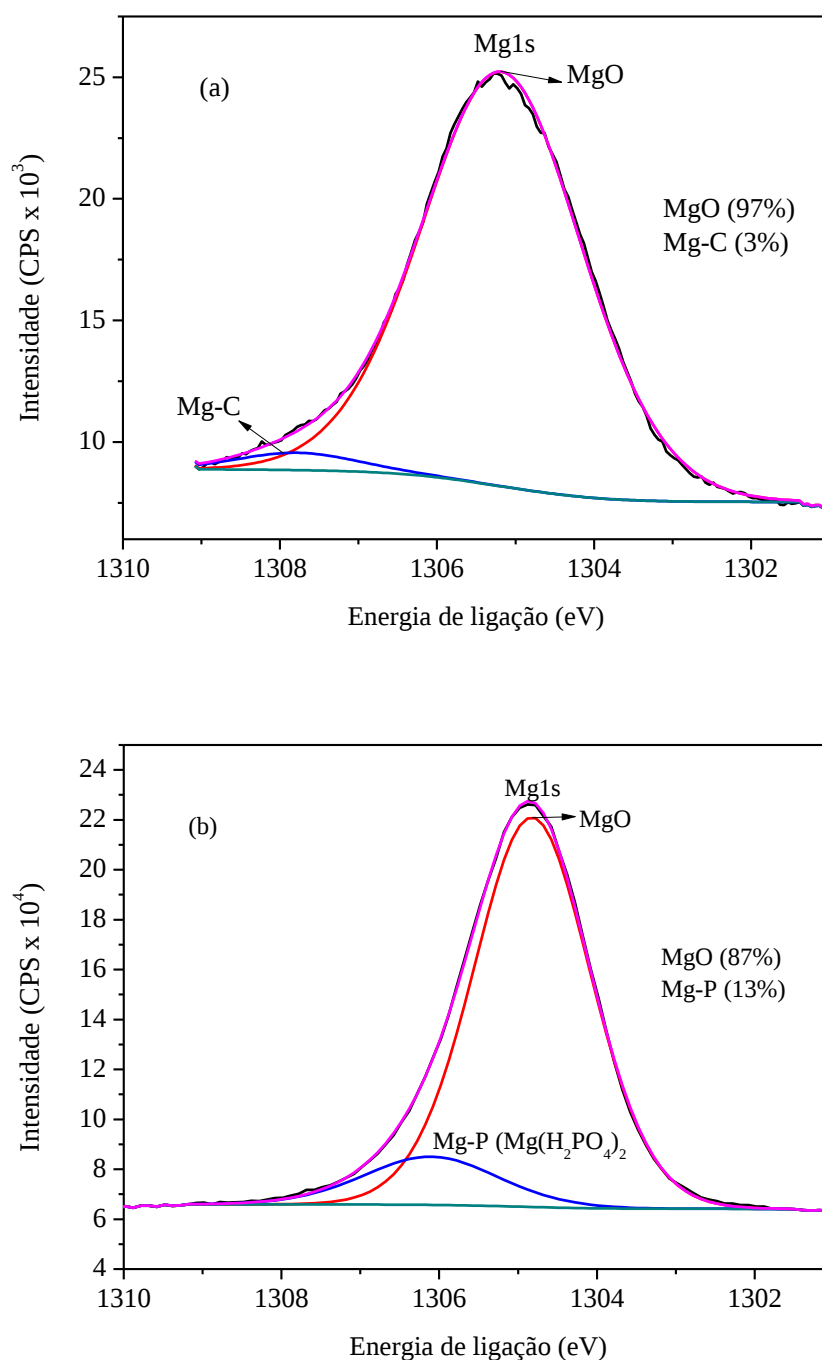


Figura 8. Espectro obtido por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) do magnésio do (a) biocarvão dopado com magnésio pirolisado a 400 °C (B/Mg400) e (b) biocarvão dopado com magnésio pirolisado a 400 °C após a adsorção de fósforo (B/Mg400-P).

A principal intensidade do espectro de fósforo (Figura 9) em 133,9 eV pode ser atribuída aos grupos análogos do PO₄, como visto no espectro O 1s (Figura 7). A

presença destes grupos se dá provavelmente pelo fato de parte dos ânions P presentes na superfície do material não terem reagido com os cátions metálicos. Já a menor componente em torno de 135,0 eV pode ser atribuída à formação da espécie $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, como sugerido pela menor componente do espectro Mg 1s da amostra B/Mg400-P. Para o P, foi apresentado apenas o espectro XPS do B/Mg400-P pois o B/Mg400, pela baixa quantidade de P, mostrou um espectro com intensidade de sinais na faixa do ruído do equipamento.

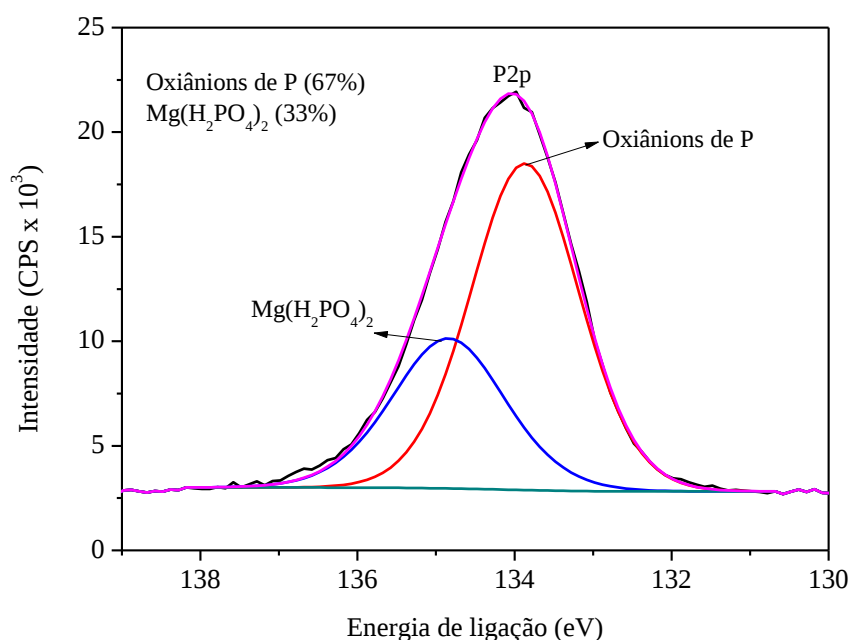


Figura 9. Espectro obtido por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) do fósforo do biocarvão dopado com magnésio pirolisado a 400 °C após a adsorção de fósforo (B/Mg400-P).

3.3. Adsorção de P pelo B/Mg400

3.3.1. Cinética de adsorção

Os resultados da cinética de adsorção são apresentados na Figura 10. Observa-se que a adsorção de P pelo B/Mg400 aumentou rapidamente no estágio inicial, referente às 12 primeiras horas, atingindo cerca de 75% da capacidade de adsorção de equilíbrio.

Após esse primeiro estágio, a taxa de remoção de P diminuiu progressivamente com o tempo de reação atingindo o equilíbrio após 36 h. Segundo Yao et al. (2011b) a cinética lenta sugere que a precipitação não desempenha um papel importante na remoção de P pelo biocarvão.

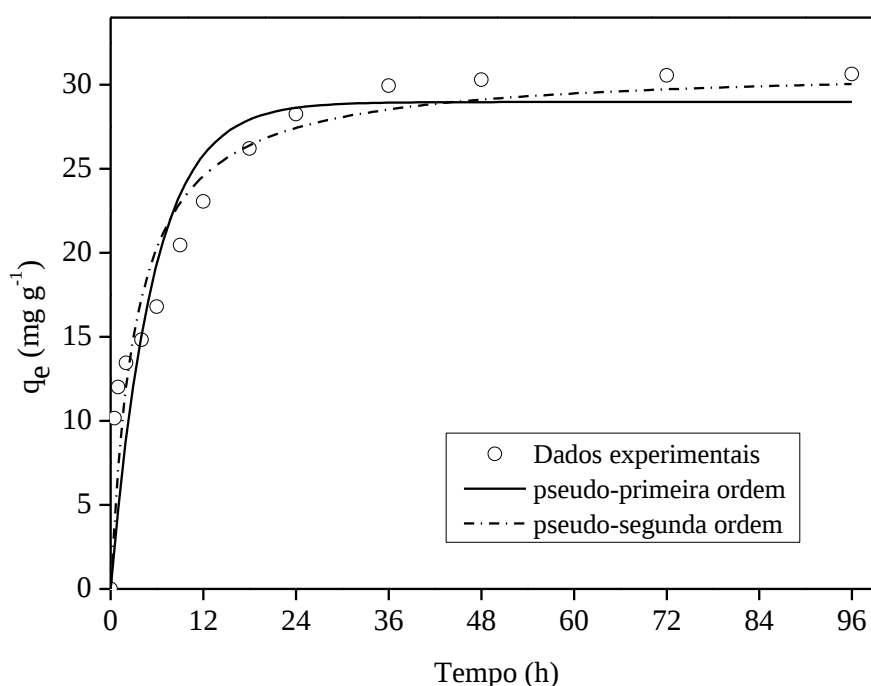


Figura 10. Cinética de adsorção de P em B/Mg400.

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais com coeficiente de determinação (R^2) superior a 0,9 (Tabela 4), indicando que o processo de adsorção foi controlado por adsorção química, envolvendo a participação de forças de valência ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato. Este resultado sugere que a adsorção de P pelo biocarvão ocorreu principalmente pela interação com o MgO formado na superfície de B/Mg400, conforme observado pelas análises de XPS.

Tabela 4. Parâmetros da cinética de adsorção de P

Modelo	Parâmetro 1	Parâmetro 2	R ²
Primeira ordem	$k_1=0,18 \pm 0,04 \text{ (h}^{-1}\text{)}$	$q_e=28,97 \pm 1,57 \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	0,85
Segunda ordem	$k_2=0,01 \pm 0,01 \text{ (g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}\text{)}$	$q_e=31,03 \pm 1,48 \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	0,92

3.3.2. Isoterma de adsorção

Os dados experimentais da isoterma de adsorção de P no B/Mg400, bem como o ajuste aos modelos de Langmuir e Freundlich são apresentados na Figura 11. O modelo de Langmuir se ajustou melhor aos dados experimentais, com R² igual a 0,97 (Tabela 5). Dessa forma, a adsorção de P no B/Mg400 ocorre provavelmente sobre uma superfície homogênea. A capacidade máxima de adsorção de P obtida pela equação de Langmuir foi de 138 mg g⁻¹.

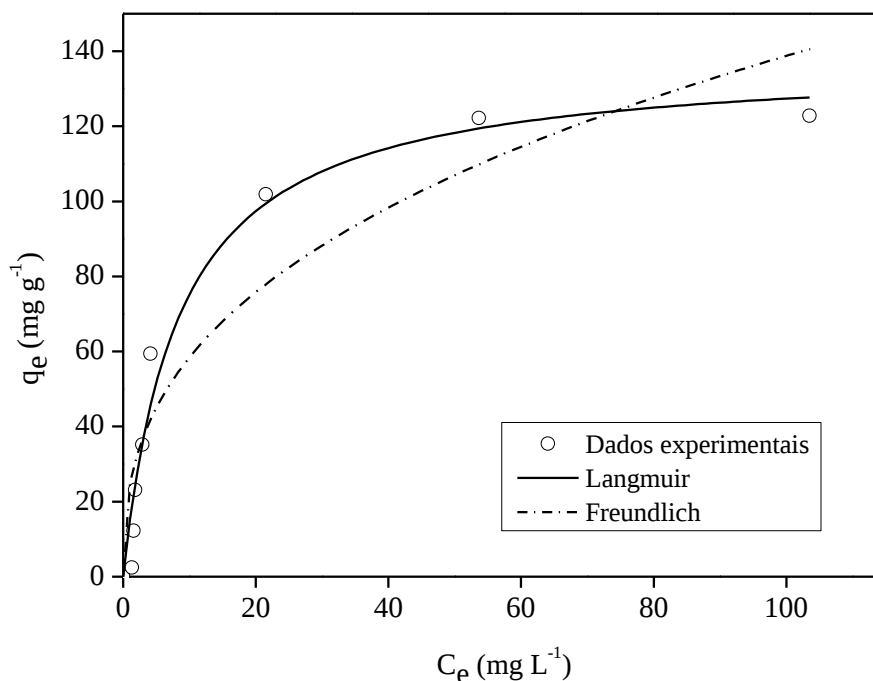


Figura 11. Isoterma de adsorção de P no B/Mg400.

Tabela 5. Parâmetros da Isoterma de adsorção de P no B/Mg400 segundo os modelos de Langmuir e Freundlich

Modelo	Parâmetro 1	Parâmetro 2	R ²
Langmuir	$k_l=0,12 \pm 0,03 \text{ (L mg}^{-1}\text{)}$	$q_e=138,01 \pm 8,60 \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	0,97
Freundlich	$k_f=24,61 \pm 6,88 \text{ (mg}^{(1-n)}\text{ L g}^{-1}\text{)}$	$n=2,66 \pm 0,51$	0,87

Os valores de capacidade máxima de adsorção de P em solução aquosa ajustados pelo modelo de Langmuir em outros estudos reportados na literatura, que utilizaram biocarvões provenientes de diferentes tipos de biomassa, com pré-tratamento em solução de magnésio, são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6. Capacidades máximas de adsorção de P por biocarvões provenientes de diferentes matérias primas comparativamente aos resultados obtidos com cenoura no presente estudo

Matéria prima	Agente modificante ^a	Concentração da solução de (m/v) ^b	Proporção biomassa/solução ^c	Temperatura pirolítica (°C)	Temperatura de adsorção (°C)	Dosagem do adsorvente (g·L ⁻¹)	q _e = mg·g ⁻¹	R ² ^d	Referência
Beterraba	MgCl ₂ ·6H ₂ O	2:3	-	600	22 ± 0,5	2	~835	>0,9	Zhang et al., 2012
Milho	MgCl ₂ ·6H ₂ O	1:3	-	300	30 ± 0,5	10	196 ± 7	0,99	Fang et al., 2014
Cana de açúcar	MgCl ₂ ·6H ₂ O	2:3	1:10	350	-	2	17,7	0,93	Novais et al., 2018
Dejeto de aves	MgCl ₂ ·6H ₂ O	2:3	1:10	350	-	2	250,8	0,96	Novais et al., 2018
Cenoura	MgCl ₂ ·6H ₂ O	1:3	1:10	400	25 ± 0,5	2	138 ± 8,6	0,97	Presente estudo

^a Reagente utilizado no pré tratamento da biomassa.

^b Concentração da solução de MgCl₂·6H₂O utilizada no pré tratamento da biomassa.

^c Relação entre a quantidade de matéria prima e o volume de solução utilizados no pré tratamento.

^d Coeficiente de determinação com o modelo de Langmuir.

Observa-se na Tabela 6 que os valores de q_e obtidos para biocarvões provenientes de diferentes matérias primas, as quais receberam pré-tratamento semelhantes, são muito heterogêneos. As propriedades do biocarvão e, conseqüentemente, sua capacidade em adsorver P, variam de acordo com sua matéria prima (Lehmann, 2007). O biocarvão que apresentou maior valor de q_e , de acordo com a Tabela 6, foi obtido a partir do pré tratamento da biomassa utilizando concentração de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ duas vezes maior que no presente estudo, podendo ser esta uma possível explicação para essa grande diferença. Porém, nos estudos realizados por Novais et al. (2018), também utilizando esta concentração (2:3), os valores de q_e foram cerca de sete vezes menores que no presente estudo quando da utilização de cana-de-açúcar ou quase duas vezes maior para o caso de dejetos de aves. Outro fator que pode influenciar diretamente na capacidade de adsorção destes biocarvões é a relação entre a quantidade de biomassa e o volume de solução utilizado no pré-tratamento, porém este dado não foi fornecido em todos os estudos citados na Tabela 6.

Características como a temperatura de pirólise do biocarvão, a temperatura em que foi realizado o ensaio de adsorção e a dosagem do adsorvente também podem influenciar diretamente no valor de q_e obtido. Dessa forma, a existência de tantas variáveis, além do tipo de matéria prima utilizada, torna difícil a comparação entre os estudos apresentados. Mesmo com esta dificuldade para comparação, o biocarvão de cenoura dopado com magnésio pode ser considerado um eficiente adsorvente de P em água.

3.3.3. Influência do valor de pH

A adsorção de P no B/Mg400 é dependente do pH, conforme mostrado na Figura 12. Observa-se que a capacidade de adsorção de P aumentou com o aumento do pH

atingindo o valor máximo de q_e em pH 8 (116,4 mg g⁻¹) e então diminuiu ligeiramente em pH 10. A forma molecular do P em solução está intimamente relacionada ao pH do meio, afetando diretamente o processo de adsorção (Jung et al., 2015), em pH ácido, até 2,1 (pK_{a1}), H₃PO₄ é a espécie de fósforo mais abundante na solução não havendo carga nesta espécie para interação com os sítios positivos da superfície do material. Quando o pH está entre 2,1 e 7,2 (pK_{a2} = 7,2), os ânions H₂PO₄⁻ são predominantes na solução levando a um aumento na adsorção de P. Em valores de pH entre 7,2 e 13,2 (pK_{a3} = 13,2) os ânions HPO₄²⁻ são os íons que se apresentam em maior porcentagem na solução. Dessa forma, uma maior interação química entre o B/Mg400 e estes ânions é esperada devido a dupla carga negativa dessa espécie de P em relação à espécie H₂PO₄⁻, o que foi confirmado pelo aumento da capacidade de adsorção de P pelo biocarvão nessa faixa de pH. Com o aumento do pH de 8 para 10 o pequeno decréscimo do valor de q_e deve-se à competição pelos sítios adsorptivos do B/Mg400 entre o HPO₄²⁻ e os íons OH⁻. Resultados semelhantes foram obtidos em outro estudo sobre o efeito do pH na adsorção de P em biocarvão quimicamente modificado por Mg realizado por Fang et al. (2014).

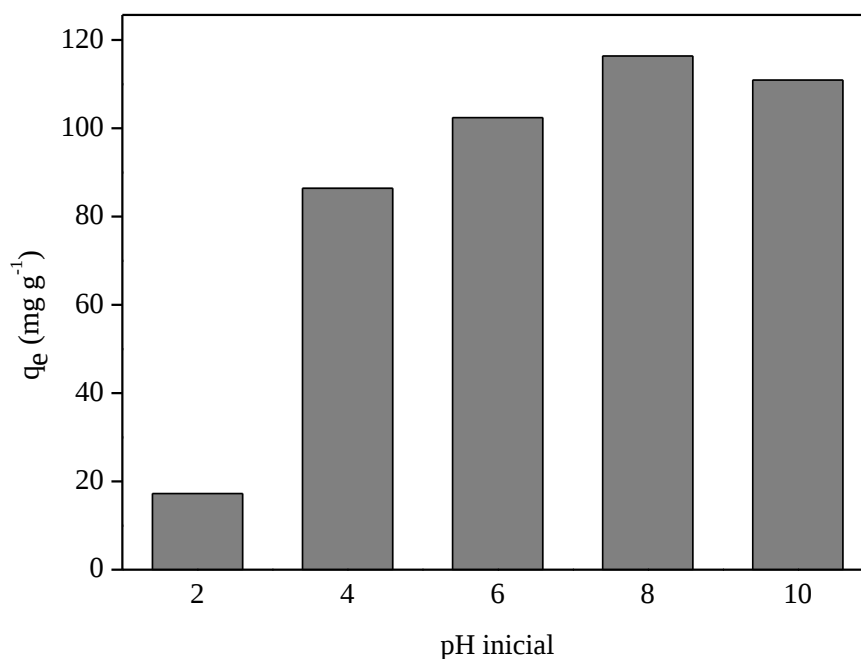


Figura 12. Efeito do valor do pH na adsorção de P em B/Mg400.

3.3.4. Influência de íons coexistentes

O Efeito de ânions coexistentes na adsorção de P em B/Mg400 é apresentado na Figura 13. Os ânions coexistentes estudados estavam presentes na solução em concentrações 4,8 vezes mais altas que a concentração de P. A presença de bicarbonato na solução resultou em um aumento de 13,7% na adsorção de P pelo B/Mg400 (Figura 13), o que pode estar relacionado ao aumento do valor do pH da solução, o qual foi de 7,19 para 8,04. A existência dos ânions cloreto, nitrato e sulfato na solução, mesmo em elevadas concentrações, causaram uma pequena diminuição na adsorção de P pelo B/Mg400, sugerindo baixa competição entre estes ânions e o P pelos sítios de MgO presentes na superfície do material, conforme observado por Yao et al. (2011b). Para esses ânions não foi observada expressiva mudança no valor do pH final das soluções.

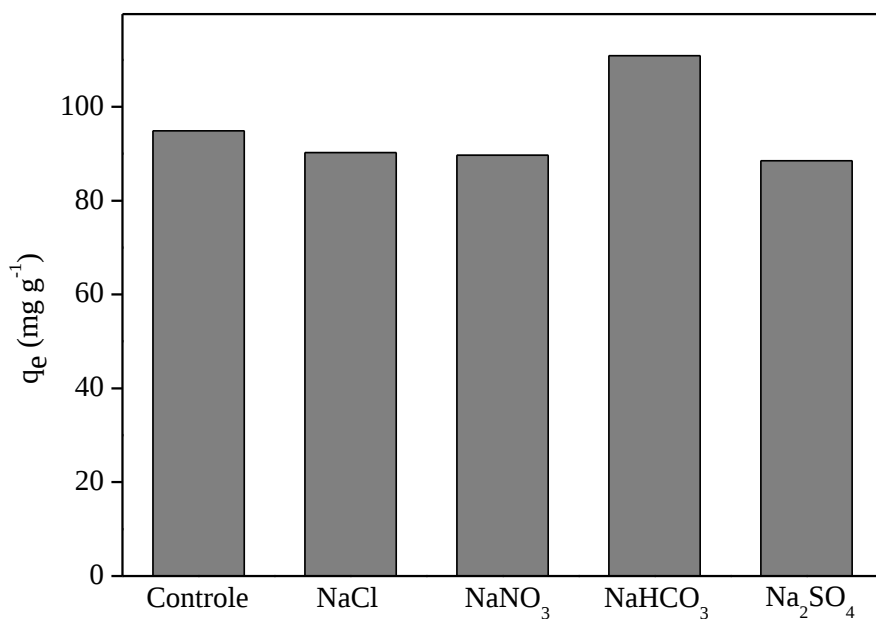


Figura 13. Efeito de ânions coexistentes na adsorção de P em B/Mg400.

4. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos no presente trabalho, conclui-se que:

- Os biocarvões sintetizados a partir de resíduos de cenoura obtidos em diferentes temperaturas de pirólise somente apresentaram efetividade para a adsorção de P em solução aquosa quando submetidos a dopagem por Mg pelo pré-tratamento do resíduo de cenoura com solução de $MgCl_2$;
- O biocarvão que apresentou melhores resultados de adsorção de P foi o biocarvão dopado com Mg pirolizado a 400°C (B/Mg400), visto que a dopagem do biocarvão com Mg permitiu a formação de MgO na superfície do material após a pirólise;

- A adsorção de P pelo biocarvão ocorreu devido a uma reação química entre espécies de Mg e de P com formação do composto $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ na superfície do material;
- A capacidade máxima de adsorção de P no B/Mg400 foi de 138 mg g^{-1} conforme o modelo da Isoterma de Langmuir e a cinética de adsorção foi de pseudo-segunda ordem;
- Nenhum efeito expressivo de competição pelo B/Mg400 por ânions coexistentes na solução foi observado; e
- Os resultados demonstram que o biocarvão produzido a partir de resíduo de cenoura dopado com magnésio é um promissor material para aplicações ambientais e para reuso de P na agricultura.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, C.P.O., PELEJA, J.R.P., SOUSA, K.N.S., GOCH, Y.G.F., GUIMARÃES, A.S. (2015). Nível de trofia em microbacias hidrográficas sob diferentes usos de solo, na região amazônica. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, 20 (4), 1093-1102.

AHMAD, M., RAJAPAKSHA, A.U., LIM, J.E., ZHANG, M., BOLAN, M., MOHAN, D., VITHANAGE, M., LEE, S.S., OK, Y.S. (2014). Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. *Chemosphere*, 99, 19-33.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS – ANA. (2013). Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil: 2013. Brasília: ANA.

BRAGA, J.M., DEFELIPO, B.V. (1974). Determinação espectrofotométrica de fósforo em extratos de solo e material vegetal. *Revista Ceres*, 21, 73-85.

CHEN, B., CHEN, Z., LV, S. (2011). A novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants and phosphate. *Bioresource Technology*, 102 (2), 716-723.

DIAMANTOPOULOU, L.K., KARAOGLANOGLU, L.S., KOUKIOS, E.G. (2011). Biomass Cost Index: Mapping biomass-to-biohydrogen feedstock costs by a new approach. *Bioresource Technology*, 102 (3), 2641-2650.

FANG, C.; ZHANG, T.; LI, P.; JIANG, R.; WANG, Y. (2014). Application of magnesium modified corn biochar for phosphorus removal and recovery from swine wastewater. *International Journal Environmental Research Public Health*, 11 (9), 9217-9237.

FREUNDLICH, H.M.F. (1906). Über die adsorption in losungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 57, 385-470.

JUNG, K.W., JEONG, T.U., HWANG, M.J., KIM, K., AHN, K.H. (2015). Phosphate adsorption ability of biochar/Mg–Al assembled nanocomposites prepared by aluminum-electrode based electro-assisted modification method with $MgCl_2$ as electrolyte. *Bioresource Technology*, 198, 603-610.

LANGMUIR, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40 (9), 1361-1403.

LEHMANN, J. BIO-ENERGY IN THE BLACK. (2007). *Frontiers in Ecology and the Environment*, 5 (7), 381-387.

LEI, O.; ZHANG, R. (2013). Effects of biochars derived from different feedstocks and pyrolysis temperatures on soil physical and hydraulic properties. *Journal of Soils and Sediments*, 13 (9), 1561-1572.

LIU, S., TAN, X., LIU, Y., GU, Y., ZENG, G., HU, X., WANG, H., ZHOU, L., JIANG, L., ZHAO, B. (2016). Production of biochars from Ca impregnated ramie biomass (*Boehmeria nivea* (L.) Gaud.) and their phosphate removal potential. *RSC Advances*, 6, 5871-5880.

LUZ-BASÃ, E., BASÃ, Y. (2004). Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997–2003). *Water Research*, 38 (19), 4222-4246.

MARQUELLI, W.A., OLIVEIRA, R.A., SILVA, W.L.C. (2007). Irrigação da cultura da cenoura. In *Circular Técnica*, 48, 1-14. Brasília, DF: EMBRAPA Hortaliças.

NASSAR, M.M., ASHOUR, E.A.; WAHID, S.S. (1996). Thermal characteristics of bagasse. *Journal of Applied Polymer Science*, 61, 885-890.

NOVAIS, S.V., ZENERO, M.D.O, TRONTO, J., CONZ, R.F, CERRI, C.E.P. (2018). Poultry manure and sugarcane straw biochars modified with $MgCl_2$ for phosphorus adsorption. *Journal of Environmental Management*, 214, 36-44.

PARK, J.H., OK, Y.S., KIM, S.H., CHO, J.S., HEO, J.S., DELAUNE, R.D., SEO, D.C. (2015). Evaluation of phosphorus adsorption capacity of sesame straw biochar on aqueous solution: influence of activation methods and pyrolysis temperatures. *Environmental Geochemistry and Health*, 37 (6), 969–983.

TAKAYA, C.A.; FLETCHER, L.A.; SINGH, S.; ANYIKUDE, K.U.; ROSS, A.B. (2016). Phosphate and ammonium sorption capacity of biochar and hydrochar from different wastes. *Chemosphere*, 145, 518-527.

TAN, X., LIU, Y., GU, Y., XU, Y., ZENG, G., HU, X., LIU, X., WANG, X., LIU, S., LI, J. (2016) Biochar-based nano-composites for the decontamination of wastewater: A review. *Bioresource Technology*, 212, 318-333.

THOMMES, M., KANEKO, K., NEIMARK, A. V., OLIVIER, J.P, RODRIGUEZ-REINOSO, F., ROUQUEROL, J., SING, K.S.W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87 (9-10), 1051-1069.

VILELA, N.J., BORGES, I.O. (2008). Retrospectiva e situação atual da cenoura no Brasil. In *Circular Técnica*, 59, 1-10. Brasília, DF: EMBRAPA Hortaliças.

WANG, Z., GUO, H., SHEN, F., YANG, G., ZHANG, Y., ZENG, Y., WANG, L., XIAO, H., DENG, S. (2015). Biochar produced from oak sawdust by Lanthanum (La)-involved pyrolysis for adsorption of ammonium (NH_4^+), nitrate (NO_3^-), and phosphate (PO_4^{3-}). *Chemosphere*, 119, 646-653.

YAO, Y., GAO, B., INYANG, M., ZIMMERMAN, A.R., CAO, X., PULLAMMANAPPALLIL, P., YANG, L. (2011a). Biochar derived from anaerobically digested sugar beet tailings: Characterization and phosphate removal potential. *Bioresource Technology*, 102 (10), 6273-6278.

YAO, Y.; GAO, B.; INYANG, M.; ZIMMERMAN, A.R.; CAO, X.; PULLAMMANAPPALLIL, P. YANG, L. (2011b). Removal of phosphate from aqueous solution by biochar derived from anaerobically digested sugar beet tailings. *Journal of Hazardous Materials*, 190 (1-3), 501-507.

YAO, Y., GAO, B., CHEN, J., YANG, L. (2013) Engineered biochar reclaiming phosphate from aqueous solutions: mechanisms and potential application as a slow-release fertilizer. *Environmental Science & Technology*, 47, 8700–8708.

YIN, Q., REN, H., WANG, R., ZHAO, Z. (2018). Evaluation of nitrate and phosphate adsorption on Al-modified biochar: Influence of Al content. *Science of the Total Environment*, 631-632, 895–903.

ZENG, Z., ZHANG, S., LI, T., ZHAO, F., HE, Z., ZHAO, H., YANG, X., WANG, H., ZHAO, J., RAFIQ, M. T. (2013). Sorption of ammonium and phosphate from aqueous

solution by biochar derived from phytoremediation plants. *Biomedicine & Biotechnology*, 14 (12), 1152-1161.

ZHANG, M., GAO, B., YAO, Y., XUE, Y., INYANG, M. (2012). Synthesis of porous MgO-biochar nanocomposites for removal of phosphate and nitrate from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 210, 26-32.

CAPÍTULO 2: UTILIZAÇÃO DE BIOCARVÃO PROVENIENTE DE RESÍDUO DE CENOURA COMO FERTILIZANTE FOSFATADO

RESUMO

Com a crescente população mundial e o consequente aumento da demanda por alimentos, produtividades cada vez maiores das culturas são necessárias. O fósforo (P) é um elemento essencial para as plantas destacadamente em solos tropicais que apresentam baixos teores de P disponível em decorrência do severo intemperismo. Com isso, a demanda por fertilizantes fosfatados para o cultivo agrícola desses solos é crescente. Como as reservas deste nutriente são finitas e cada vez mais escassas, há a necessidade premente de novas estratégias para a reciclagem ou reuso de P. Estudos recentes têm demonstrado que os biocarvões, materiais resultantes da pirólise de biomassa, possuem alta capacidade de remoção de P de águas eutrofizadas e alguns autores têm pesquisado a hipótese de que, após a adsorção de P, os biocarvões enriquecidos com este nutriente podem ser reutilizados na agricultura. Todavia, estudos nesse sentido ainda são escassos. Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi avaliar a utilização de um biocarvão proveniente de resíduos de cenoura modificado com magnésio (Mg) e enriquecido com P (B/Mg-P) como um fertilizante fosfatado para plantas de milho, comparando este material a um fertilizante fosfatado comercial, o superfosfato triplo (ST). Para isso, foi conduzido um bioensaio com plantas de milho em casa de vegetação, em que foi adotado o delineamento inteiramente casualizado (DIC) em esquema fatorial $(2 \times 3) + 1$ com quatro repetições, sendo aplicadas as duas fontes de P em três doses. Foram avaliadas dez variáveis resposta, sendo elas: pH do solo, P disponível, MSP, conteúdo dos nutrientes P, K, Ca, Mg, Fe e Zn e taxa de recuperação do P aplicado. Os resultados demonstraram que o B/Mg-P é capaz de melhorar as condições químicas do solo e aumentar o rendimento das plantas com

eficiência semelhante à do fertilizante fosfatado comercial ST. Assim, o biocarvão enriquecido com P é uma fonte potencial de P para as plantas, a qual possibilita o uso sustentável do P na produção agrícola.

Palavras-chaves: reciclagem de P, reuso de P, adubação fosfatada, bioensaio.

1. INTRODUÇÃO

O fósforo (P) é um nutriente essencial para a manutenção da vida em microrganismos, plantas e animais, o que significa a não existência de substituto para este nutriente para a produção de alimentos, condição fundamental para a segurança alimentar da crescente população mundial (Ashley et al., 2011). Todavia, este não é um elemento renovável e sua fonte, a rocha fosfática, está cada vez mais escassa (Cordell et al., 2011).

No Brasil, a agricultura de baixo rendimento foi substituída pela produção intensiva. Porém os solos tropicais, ricos em óxidos de ferro e alumínio, fixam o P tornando-o menos disponível para as plantas. Assim, para alcançar rendimentos semelhantes aos da agricultura em regiões de clima temperado, a aplicação de grandes doses de P é essencial (Roy et al., 2016). Consequentemente, grande quantidade de P é descartada como resíduo nos corpos hídricos por fontes agrícolas em decorrência da erosão hídrica e escoamento superficial (Lin et al., 2018; Sarvajayakesavalu et al., 2018). Quando o P se encontra na água, mesmo que em baixos teores, ele é considerado um contaminante, o qual pode levar à eutrofização de corpos d'água, causando diversos prejuízos aos ecossistemas aquáticos (Luz-Basã e Basã, 2004; Aguiar et al., 2015). Visando alcançar soluções para esses problemas, o desenvolvimento de estratégias para

a utilização de P de maneira sustentável, por meio de sua recuperação, deve ser considerada (Yao et al., 2011; Loganathan et al., 2014).

Uma abordagem para a recuperação de P que atualmente tem despertado o interesse de pesquisadores é a utilização de biocarvões como adsorventes de P. Os biocarvões são materiais de carbono obtidos a partir da pirólise de resíduos orgânicos diversos, animais ou vegetais (Lehmann e Joseph, 2015). Diversos estudos têm demonstrado elevados níveis de adsorção de P por diferentes tipos de biocarvões (Yao et al., 2011; Zhang et al., 2012; Jung et al., 2015; Liu et al., 2016; Jung e Ahn 2016; Novais et al., 2018), podendo-se citar ainda o primeiro capítulo deste estudo, em que foi sintetizado um biocarvão de resíduo de cenoura (*Daucus carota* L.) modificado pela adição de Mg visando à adsorção de P.

A reutilização na agricultura do P adsorvido em biocarvões é uma questão atual e de grande interesse, pois fecha o ciclo de sustentabilidade na utilização do P, possibilitando, ainda, outros benefícios para o meio ambiente, como o aproveitamento de resíduos orgânicos e a descontaminação de águas eutrofizadas pela remoção de P (Yao et al., 2011; Wang et al., 2012; Jung et al., 2015).

Apesar do crescente interesse por estudos de descontaminação de águas por biocarvões, poucos são os estudos que avaliam a reciclagem ou o reuso do P na agricultura. Yao et al. (2013) realizaram um ensaio com gramíneas em uma camada de papel filtro umedecido, contendo biocarvão enriquecido com P, e observaram que a adição do biocarvão aumentou a taxa de germinação de sementes e, também, a altura das plantas. Já Chen et al. (2018) avaliaram o efeito da adição de biocarvão enriquecido com P em um solo arenoso ácido e observaram melhorias na fertilidade desse solo e no crescimento de plantas de alface. Devido à escassez de pesquisas nesse sentido, são necessários estudos mais detalhados em diferentes sistemas solos e culturas e, ainda,

estudos para comparação do desempenho do biocarvão com fertilizantes comerciais usuais (Chen et al., 2018).

Nesse sentido, este trabalho tem por objetivo avaliar o efeito da aplicação do biocarvão modificado por Mg e enriquecido com P como um fertilizante fosfatado para o cultivo de plantas de milho em um solo de cerrado, comparando esse material com o fertilizante comercial superfosfato triplo.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Todas as soluções foram preparadas utilizando-se H₂O deionizada através do sistema Millipore MilliQ[®]. Todos os reagentes químicos utilizados neste trabalho possuem grau de pureza analítico. O MgCl₂·6H₂O (99%) e o H₃BO₃ (99,5%) foram adquiridos da Vetec. O KH₂PO₄ (99%), o K₂SO₄ (99%) e o ZnSO₄·7H₂O (99%) foram adquiridos da Dinâmica. O NH₄NO₃ (98%) e o H₂SO₄ (95%) foram adquiridos da Isofar. O HCl (37%) foi adquirido da Química Moderna.

2.1. Fontes de P

2.1.1. Biocarvão

Utilizou-se neste ensaio um biocarvão proveniente da pirólise de resíduo de cenoura (*Daucus carota* L.), coletado em lavoura na região do Alto Paranaíba, Estado de Minas Gerais. Para a síntese desse material as cenouras foram lavadas, processadas e secas em estufa a 80 °C por 72 h. Então, a biomassa seca foi triturada em um moinho de facas e passada em peneira de 30 mesh. O material triturado foi imerso em uma solução contendo 120 g de MgCl₂ 6H₂O dissolvido em 360 mL de água deionizada, na proporção de massa de cenoura seca para volume de solução de 1:10, mantido sob agitação magnética durante 2 h. Subsequentemente, a biomassa tratada em solução de

Mg foi seca em estufa a 80 °C por 72 h e triturada em moinho de facas novamente. O material triturado obtido foi pirolisado a uma temperatura de 400 °C durante 2 h em um forno tubular sob atmosfera de nitrogênio. Esta temperatura de pirólise foi escolhida com base em testes preliminares de adsorção de P apresentados no capítulo anterior desta Tese. O biocarvão obtido foi passado em uma peneira de 100 mesh.

Após esse procedimento, o biocarvão foi mantido sob agitação magnética em solução de KH_2PO_4 , na concentração de 300 mg L^{-1} de P, na proporção de 1:500 (m/v), possibilitando a adsorção de P na superfície deste material. O biocarvão obtido após a adsorção de P foi nomeado como B/Mg-P.

O pH em H_2O do B/Mg-P apresentou valor de 8,09, medido adicionando-se 0,1g deste material em 50 mL de água. O B/Mg-P obtido foi mineralizado por digestão nitricoperclórica (Johnson & Ulrich, 1950) e sua composição elementar foi analisada. Os teores de S foram determinados por turbidimetria com cloreto de bário (Malavolta et al., 1997) e os teores de P foram determinados por colorimetria (Braga e Defelipo 1974), utilizando espectrofotômetro de absorção molecular na região do ultravioleta-visível (Thermo scientific, modelo Evolution 300). Os teores de Na e K foram determinados por meio de fotômetro de chama (Benfer, modelo BFC 150) e os teores de Ca, Mg, Cu, Mn, Fe, Zn, Al por espectrometria de absorção atômica (Varian, modelo AA240FS). O teor de N foi determinado após digestão sulfúrica pelo método Kjeldahl.

A composição elementar do biocarvão é apresentada na Tabela 1. Outros atributos desse material podem ser verificados no primeiro capítulo desta tese.

Tabela 1. Teores totais de elementos químicos no biocarvão tratado com Mg e enriquecido com P (B/Mg-P)

-----mg g ⁻¹ -----											
P	Na	K	Ca	Mg	Cu	Mn	Fe	Zn	S	Al	N
104,34	0,93	3,92	1,17	136,03	0,00	0,02	0,04	0,81	0,11	0,60	5,86

2.1.2. Superfosfato triplo

O superfosfato triplo (ST), com 45% de P_2O_5 , foi moído e passado em peneira de 100 mesh antes de sua utilização no bioensaio.

2.2. Condução do bioensaio

O bioensaio para avaliar o uso do B/Mg-P como fonte de P para plantas foi conduzido em casa de vegetação de março a abril de 2018. Foi adotado o delineamento inteiramente casualizado (DIC) e os tratamentos foram estruturados em esquema fatorial $(2 \times 3) + 1$ com quatro repetições. Foram utilizadas duas fontes de P (B/Mg-P e ST), aplicadas em três doses correspondentes a 150, 300 e 600 mg dm^{-3} (tratamentos T1 a T6), mais um tratamento controle (sem adição de P) (T7). As unidades experimentais foram constituídas por um vaso plástico com capacidade de 1 dm^3 de solo.

Foi utilizada uma amostra de Latossolo Vermelho coletado na região de Rio Paranaíba – MG, em local sob mata nativa, na profundidade 0 a 20 cm. Esse solo foi seco ao ar, destorroado e passado em peneira com malha de 2 mm, obtendo-se terra fina seca ao ar (TFSA). Essas amostras foram submetidas à caracterização química e física (Tabela 2).

Tabela 2. Caracterização química e física de uma amostra do solo utilizado no bioensaio

Atributos	Solo
pH _{H2O}	5,30
P (mg dm ⁻³)	1,40
K (mg dm ⁻³)	0,06
Ca ²⁺ (cmol _c dm ⁻³)	0,10
Mg ²⁺ (cmol _c dm ⁻³)	0,00
Al ³⁺ (cmol _c dm ⁻³)	0,00
H+Al (cmol _c dm ⁻³)	6,20
SB (cmol _c dm ⁻³)	0,16
t (cmol _c dm ⁻³)	0,16
T (cmol _c dm ⁻³)	6,36
V (%)	2,50
m (%)	0,00
MO (g dm ⁻³)	29,00
P-rem (mg L ⁻¹)	4,60
Areia grossa (kg kg ⁻¹)	0,12
Areia fina (kg kg ⁻¹)	0,12
Silte (kg kg ⁻¹)	0,24
Argila (kg kg ⁻¹)	0,52
Classificação textural	Argila

P = Mehlich-1; H + Al = acidez potencial; SB = soma de bases; t = capacidade de troca de cátions efetiva; T = capacidade de troca de cátions a pH = 7; V = saturação por bases; m = saturação por alumínio; MO = matéria orgânica; P-rem = P remanescente.

Para a correção da acidez e suprir Ca e Mg para as plantas, foi realizada a calagem do solo, utilizando calcário dolomítico com 38,5% de CaO e 10,9% de MgO e PRNT=80%. Os cálculos de exigência de calagem foram realizados de acordo com o método de saturação por bases, visando elevar o valor de saturação por bases para 60% (Alvarez et al., 1999; Caires et al., 2011). Após a homogeneização do calcário com o solo, amostras de 1 dm³ foram acondicionadas em sacos plásticos. A umidade do solo foi elevada para a capacidade de campo (CC), permanecendo em incubação por um período de 7 dias. Após a incubação, as amostras de solo foram novamente secas ao ar e passadas em peneira de malha de 2 mm.

As doses de nutrientes aplicadas ao solo foram 100 mg dm⁻³ de N, 150 mg dm⁻³ de K, 2,5 mg dm⁻³ de Zn e 2,5 mg dm⁻³ de B, as fontes utilizadas foram NH₄NO₃,

K₂SO₄, ZnSO₄ 7H₂O e H₃BO₃, respectivamente (Novais et al., 1991). Após a adição desses nutrientes, as fontes e as respectivas doses de P foram homogeneizadas com o volume total de solo de cada vaso.

Foram colocadas para germinar cinco sementes de milho (K9100) por vaso e realizado um desbaste seis dias após a semeadura (DAS), mantendo-se apenas duas plantas por vaso. A umidade do solo foi mantida próxima à CC e as irrigações foram feitas diariamente, o volume de H₂O variou de acordo com a temperatura média durante os dias de cultivo. Durante o período de cultivo foram feitas três aplicações de 50 mg dm⁻³ de N (NH₄NO₃) na forma de solução nutritiva aos 15, 18 e 21 DAS. Após 26 DAS, a parte aérea das plantas foi coletada, armazenada em sacos de papel e seca em estufa com circulação de ar a 70 °C por 72 h.

Os solos de cada unidade experimental foram secos ao ar, passados em peneira de malha de 2 mm, homogeneizados e amostras de 10 cm³ foram coletadas para determinação de pH do solo após o bioensaio. Essas amostras foram adicionadas a um frasco contendo 25mL de H₂O e agitadas, procedendo-se a leitura de pH.

Amostras de 5 cm³ dos solos coletadas após o bioensaio foram utilizadas para determinação do teor de P disponível pelo extrator Mehlich-1 (0,05 mol L⁻¹ de HCl + 0,0125 mol L⁻¹ de H₂SO₄), na relação solo:solução de 1:10, com agitação durante 5 min a 200 rpm, permanecendo em repouso por 16 h. Após a decantação do solo, alíquotas da solução extratora foram coletadas e o P foi determinado por colorimetria, utilizando o comprimento de onda de 725 nm (Braga e Defelipo, 1974).

Após a secagem, a matéria seca da parte aérea (MSP) foi pesada e passada em moinho tipo Willey com peneira de 20 mesh. Para a determinação dos teores de nutrientes na parte aérea das plantas, amostras da matéria seca foram mineralizadas por digestão nitricoperclórica (Johnson & Ulrich, 1950) e, nos extratos, foram determinados

K, Ca, Mg, Fe e Zn por espectrometria de absorção atômica e os teores de P por colorimetria. O conteúdo desses nutrientes por planta foi estimado multiplicando-se os teores obtidos pela MSP produzida por vaso. Por fim, a taxa de recuperação do P aplicado foi estimada segundo a Equação 1 (Fageria, 2009):

$$RP = \frac{(P - P_0) \cdot 100}{P_A} \quad (1)$$

Em que RP é a taxa de recuperação do P aplicado (%), P é a quantidade de P exportado com a aplicação de fertilizante (mg dm^{-3}), P_0 é a quantidade de P exportado sem aplicação de fertilizante (mg dm^{-3}), e P_A é o total de P aplicado via fonte de fósforo (mg dm^{-3}).

Os resultados das variáveis pH do solo, P disponível, MSP, conteúdo dos nutrientes P, K, Ca, Mg, Fe e Zn e taxa de recuperação do P aplicado foram submetidos aos testes de Levene, para avaliação das condições de homogeneidade das variâncias, Jarque-Bera (Jarque & Bera, 1980), para avaliação da normalidade dos resíduos e ESD Generalizado (Rosner, 1983), para a detecção de outliers. Quando os dados não atenderam aos pressupostos de homocedasticidade e normalidade dos resíduos para a análise de variância (ANOVA) foram realizadas transformações nos dados originais. Em seguida, os dados foram submetidos à ANOVA e ao teste de Tukey a 5% para comparação entre os fatores qualitativos (B/Mg-P e ST) e submetidos à análise de regressão para avaliação das doses de P aplicadas utilizando o software SPEED Stat (Carvalho e Mendes, 2017). No caso específico da variável taxa de recuperação de P, a comparação entre as doses de P aplicadas foi feita pelo teste de Tukey a 5%, pois, nesse caso, a existência de apenas três níveis dentro deste fator impossibilita a realização de análise de regressão. Comparações adicionais foram avaliadas por dois contrastes de

interesse, sendo o primeiro ($\hat{C}_1$) comparando o tratamento controle aos demais tratamentos e o segundo ($\hat{C}_2$) comparando os tratamentos com biocarvão e com ST.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 3 são apresentados os valores de pH do solo, os teores de P disponível no solo pelo extrator Mehlich-1, a matéria seca da parte aérea (MSP) das plantas de milho e o conteúdo de P das plantas de milho em resposta à aplicação do biocarvão tratado com Mg e enriquecido com P (B/Mg-P) e do superfosfato triplo (ST), após a condução do bioensaio. Devido às suas propriedades alcalinas, o B/Mg-P elevou o pH dos solos e diferenças significativas entre as duas fontes de P aplicadas foram observadas em todas as doses testadas. Nos tratamentos em que foram aplicados B/Mg-P, o pH aumentou com o aumento da dose, alcançando o valor de 6,82 na dose mais alta. Resultados semelhantes foram obtidos por Chen et al. (2018), que verificaram aumento significativo no pH em solo arenoso ácido após a aplicação de um biocarvão enriquecido com P.

Tabela 3. Valores de pH do solo, teores de P disponível no solo pelo extrator Mehlich-1, matéria seca da parte aérea (MSP) das plantas de milho e conteúdo de P das plantas de milho em resposta à aplicação do biocarvão tratado com Mg e enriquecido com P (B/Mg-P) e do superfosfato triplo (ST), após a condução do bioensaio

Fonte de P	Doses de P (mg dm ⁻³)				Regressão	R ²
	0	150	300	600		
pH						
B/Mg-P	5,63**	5,80a	6,30a	6,82a	n.a.	
ST		5,41b	5,56b	5,63b	n.a.	
CV (%)	1,2					
P disponível (mg dm ⁻³)						
B/Mg-P	0,95**	4,40b	11,19b	37,21b	$\text{Ln}(\hat{y}+1)^3 = 1,999 + 14,68[1-e^{-(0,00156x)}]$	1,00**
ST		5,92a	15,67a	50,87a	$\text{Ln}(\hat{y}+1)^3 = 2,013 + 13,47[1-e^{-(0,00217x)}]$	0,99**
CV (%)	7,68					
MSP (g)						
B/Mg-P	0,91**	1,49a	4,02a	7,18b	$\text{Box-Cox}(\hat{y}+1)^{\lambda=2} = -9,124 + 9,489e^{(0,00249x)}$	0,99**
ST		1,71a	3,90a	8,19a	$\text{Box-Cox}(\hat{y}+1)^{\lambda=2} = -4,826 + 5,471e^{(0,00358x)}$	0,99**
CV (%)	13,52					
Conteúdo de P (mg/planta)						
B/Mg-P	0,89**	1,67a	6,31a	18,28a	n.a.	
ST		2,12a	6,16a	19,74a	$\hat{y}^{1/3} = 0,9147 + 0,00296x$	0,99**
CV (%)	20,42					

Médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste Tukey a 5%. ** seguido da média do tratamento controle representa significância do contraste $\hat{C}_1$ ao nível de 1% pelo teste t. “n.a.” nenhum modelo testado se ajustou adequadamente aos dados. ** seguido do valor de R² representam significância em nível de 1% pelo teste F na ANOVA da regressão do modelo.

Os teores de P disponível nos solos, após a condução do bioensaio, foram maiores para o ST nas três doses testadas. De acordo com o $\hat{C}_2$, a média de P disponível entre os tratamentos com ST foi 37,25% maior em relação à média nos tratamentos com B/Mg-P. Este resultado poderia indicar que a fonte B/Mg-P apresenta uma liberação mais lenta desse nutriente em relação à fonte solúvel ST. Todavia, como pode ser observado para produção de MSP uma pequena diferença, embora significativa, entre as duas fontes de P foram observadas somente na dose de 600 mg dm⁻³ e o contraste $\hat{C}_2$ indicou que a MSP foi apenas 8,71% maior nos tratamentos com ST. Ainda de modo mais evidente, para a variável conteúdo de P na planta, os resultados não diferiram

quanto às duas fontes de P, o que indica que, de fato, a liberação de P das duas fontes foi semelhante. Portanto, corroborando com Novais (2014) e Novais et al. (2015), o aumento do pH do solo em resposta à aplicação do biocarvão, e não do ST, e o alto poder tampão da acidez e do P do solo, ocasionado pela primeira fonte de P, causaram desgaste do poder de extração da solução ácida Mehlich-1, a qual possui pH original de 1,2, subestimando o teor de P disponível de fato existente no solo.

Para o conteúdo de P da plantas de milho (Tabela 3), o valor de $\hat{C}_2$ foi apenas 6,68% e, conforme esperado, as doses crescentes de P elevaram o conteúdo de P nas plantas, conforme observado por outros autores (Alves, et al., 1999; Ribeiro et al., 2010; Benício et al., 2017).

Os valores de conteúdo dos nutrientes K, Ca, Mg, Fe e Zn nas plantas são apresentados na Tabela 4. O conteúdo de K na dose de 150 mg dm⁻³ não diferiu estatisticamente ($p < 0,05$) entre as fontes de P; por outro lado, nas maiores doses, o conteúdo de K foi mais alto nas plantas fertilizadas com B/Mg-P ($\hat{C}_2 = -12,45$). Esses resultados indicam a contribuição do conteúdo de K do biocarvão (Tabela 1).

Para a variável conteúdo de Ca nas plantas de milho, foram encontradas diferenças significativas nas doses mais altas do biocarvão (Tabela 4), com $\hat{C}_2 = 68,76\%$. Essa grande diferença era esperada, pois o ST possui cerca de 10% de Ca em sua composição e o biocarvão apenas 0,1% (Tabela 1).

As plantas que foram submetidas à aplicação B/Mg-P como fertilizante fosfatado apresentaram conteúdo de Mg superior àquelas fertilizadas pelo ST, exceto na dose mais baixa, em que os valores não diferiram estatisticamente (Tabela 4). De acordo com o $\hat{C}_2$ obtido a média do B/Mg-P foi 91,76% maior. Essa grande diferença pode ser explicada pela composição do B/Mg-P, que possui elevado teor de Mg (13,6%).

Tabela 4. Conteúdo de K, Ca, Mg, Fe e Zn das plantas de milho em resposta à aplicação do biocarvão tratado com Mg e enriquecido com P (B/Mg-P) e do superfosfato triplo (ST)

Fonte de P	Doses de P (mg dm ⁻³)				Regressão	R ²
	0	150	300	600		
Conteúdo de K (mg/planta)						
B/Mg-P	50,68**	79,05a	146,42a	165,80a	n.a.	
ST		78,70a	129,17b	140,10b	n.a.	
CV (%)	10,08					
Conteúdo de Ca (mg/planta)						
Fonte de P	Doses de P (mg dm ⁻³)				Regressão	R ²
	0	150	300	600		
B/Mg-P	12,97**	17,79a	33,22b	41,15b	$\hat{y}^{1/2} = 3,721 + 0,00478x$	0,91**
ST		23,41a	56,57a	75,86a	$\hat{y}^{1/2} = 3,365 + 0,01537x - 0,000011x^2$	0,96**
CV (%)	26,62					
Conteúdo de Mg (mg/planta)						
Fonte de P	Doses de P (mg dm ⁻³)				Regressão	R ²
	0	150	300	600		
B/Mg-P	2,37**	5,73a	19,12a	40,83a	$\hat{y} = 2,304 + 33,14[1 - e^{(-0,00221x)}]$	0,99**
ST		3,63a	9,15b	21,47b	$\hat{y} = 2,5 + 0,03333x$	0,98**
CV (%)	13,15					
Conteúdo de Fe (mg/planta)						
Fonte de P	Doses de P (mg dm ⁻³)				Regressão	R ²
	0	150	300	600		
B/Mg-P	0,51**	0,44a	0,97a	1,74a	$\hat{y} = 0,4983 + 0,00412x - 0,04919x^{0,5}$	0,99**
ST		0,49a	1,06a	1,84a	$\hat{y} = 0,4964 + 0,00407x - 0,04361x^{0,5}$	0,98**
CV (%)	18,32					
Conteúdo de Zn (mg/planta)						
Fonte de P	Doses de P (mg dm ⁻³)				Regressão	R ²
	0	150	300	600		
B/Mg-P	0,06**	0,06a	0,09a	0,12b	$\hat{y}^{1/3} = 0,3891 + 0,000167x$	0,89**
ST		0,07a	0,11a	0,29a	$\hat{y}^{1/3} = 0,3315 + 0,05568e^{(0,00296x)}$	0,99**
CV (%)	26,98					

Médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste Tukey a 5%. ** seguido da média do tratamento controle representa significância do contraste $\hat{C}_1$ ao nível de 1% pelo teste t. “n.a.” nenhum modelo testado se ajustou adequadamente aos dados. ** seguido do valor de R² representam significância em nível de 1% pelo teste F na ANOVA da regressão do modelo. Transformação dos dados de conteúdo de Mg: Rank (transformação não-paramétrica).

Os conteúdos de Fe nas plantas fertilizadas com B/Mg-P e ST não diferiram estatisticamente entre si (Tabela 4) e, conseqüentemente, um baixo valor para o $\hat{C}_2$ foi

obtido (7,67%). O conteúdo de Zn nas plantas de milho também não diferiu estatisticamente entre as fontes de P, exceto para a dose mais alta para a qual o valor apresentado pelo ST foi maior ($\hat{C}_2 = 70,57\%$). Provavelmente, com o aumento do pH do solo em consequência a aplicação de biocarvão, menor disponibilidade (menor solubilidade) do Zn para a planta ocorreu, como fartamente observado na literatura (Lindsay, 1972; Sims, 1986; Xian e In Shokohifard, 1989; Smith, 1994).

A taxa de recuperação do P aplicado estimada para as fontes de P não apresentou diferença significativa (Tabela 5) e o $\hat{C}_2$ também apresentou valor baixo, de apenas 9,39%. Esse resultado ratifica a semelhança entre as duas fontes quanto à liberação do P para as plantas, indicando baixa energia de adsorção de P no biocarvão tratado com Mg (Capítulo 1). Provavelmente, essa adsorção é intermediada por eletrovalência e não covalência como usualmente ocorre com P em solos (Novais e Smyth, 1999; Sparks, 2003; Sposito 2008).

Tabela 5. Taxa de recuperação do P aplicado

Fonte de P	Taxa de recuperação do P aplicado			
	Doses de P (mg dm ⁻³)			
	0	150	300	600
B/Mg-P	1,74**	0,52Ca	1,81Ba	2,90Aa
ST		0,82Ca	1,76Ba	3,14Aa
CV (%)	19,56			

Médias seguidas pela mesma letra maiúscula na linha e minúscula na coluna não diferem entre si pelo teste Tukey a 5%. ** seguido da média do tratamento controle representa significância do contraste $\hat{C}_1$ ao nível de 1% pelo teste t.

A baixa taxa de recuperação de P pelas plantas de fontes solúveis aplicadas, principalmente em condições de solos tropicais, é uma característica deste nutriente (Ceretta et al., 2005), o que faz com que a procura de fontes de liberação lenta para as plantas seja intensa. Com essa característica de liberação lenta, a fonte de P não antecipa a disponibilidade deste nutriente em relação à demanda da planta, condição para não

privilegiar o solo em detrimento da planta (Shaviv e Mikkelsen, 1993). Resultados desta pesquisa não indicam qualidade adicional do biocarvão enriquecido com P em relação ao ST no que diz respeito à liberação do nutriente, como fonte de P para o crescimento e desenvolvimento de plantas. Esta observação contraria, portanto, as suposições feitas em estudos anteriores (Yao et al., 2013; Chen et al., 2018) de que os biocarvões enriquecidos com P poderiam ser aplicados como fertilizante fosfatado de liberação lenta.

Fotos do bioensaio realizado neste estudo são apresentadas ao final desta Tese como anexos (Figuras A1 a A6).

4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos no presente trabalho permitem concluir que:

- O biocarvão dopado com Mg e enriquecido com P (B/Mg-P), produzido a partir de resíduos de cenoura, é um potencial fertilizante fosfatado capaz de melhorar condições químicas do solo e aumentar o rendimento das plantas com eficiência semelhante à do fertilizante fosfatado comercial ST;
- Nas condições de realização deste trabalho o biocarvão enriquecido com P não apresenta qualidade superior em relação ao ST no que diz respeito à liberação lenta de P;
- O B/Mg-P apresenta grande potencial de utilização tanto na atividade agrícola como também na preservação do meio ambiente, possibilitando a remoção e reutilização de P proveniente de águas eutrofizadas e, conseqüentemente, uma utilização sustentável do P na agricultura.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, C.P.O.; PELEJA, J.R.P.; SOUSA, K.N.S.; GOCH, Y.G.F.; GUIMARÃES, A.S. (2015). Nível de trofia em microbacias hidrográficas sob diferentes usos de solo, na região amazônica. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, 20 (4), 1093-1102.

ALVAREZ V.V.H.; NOVAIS R.F.; BARROS N.F.; CANTARUTTI R.B.; LOPES A.S. (1999). Interpretação dos resultados das análises de solos. Pp. 25-32 in: *Recomendação para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais* (A.C. Ribeiro, P.T.G. Guimaraes & V. V.H. Alvarez, editors). 5 Aproximação, Brazil: CFSEMG.

ALVES, V.M.C.; MAGALHÃES, J.V.; VASCONCELLOS, C.A.; NOVAIS, R.F.; BAHIA FILHO, A.F.C.; FRANÇA, G.E.; OLIVEIRA, C.A. ; FRANÇA, C.C.M. (1999). Acúmulo de nitrogênio e de fósforo em plantas de milho afetadas pelo suprimento parcial de fósforo às raízes. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 23 (2), 299-305.

ASHLEY, K.; CORDELL, D.; MAVINIC, D. (2011). A brief history of phosphorus: From the philosopher's stone to nutrient recovery and reuse. *Chemosphere*, 84 (6), 737-746.

BENÍCIO, L.P.F.; CONSTANTINO, V.R.L.; PINTO, F.G.; VERGÜTZ, L.; TRONTO, J.; COSTA, L.M. (2017). Layered Double Hydroxides: New Technology in Phosphate Fertilizers Based on Nanostructured Materials. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5 (1), 399-409.

BRAGA, J.M.; DEFELIPO, B.V. (1974). Determinação espectrofotométrica de fósforo em extratos de solo e material vegetal. *Revista Ceres*, 21, 73-85.

CAIRES, E.F.; GARBUIO, F.J.; CHURKA, S.; JORIS, H.A. (2011). Use of gypsum for crop grain production under a subtropical no-till cropping system. *Agronomy Journal*, 103 (6), 1804-1814.

CARVALHO, A.M.X.; MENDES, F.Q. SPEED Stat: a minimalist and intuitive spreadsheet program for classical experimental statistics. *Anais da 62ª Reunião Anual da Região Brasileira da Sociedade Internacional de Biometria*, 2017. 333pp.

CERETTA, C.A.; BASSO, C.J.; PAVINATO, P.S.; TRENTIN, E.E.; GIROTTTO, E. (2005). Produtividade de grãos de milho, produção de matéria seca e acúmulo de nitrogênio, fósforo e potássio na rotação aveia preta/milho/nabo forrageiro com aplicação de dejetos líquidos de suínos. *Ciência Rural*, 35 (6), 1287-1295.

CHEN, Q.; QIN, J.; SUN, P.; CHENG, Z.; SHEN, G. (2018). Cow dung-derived engineered biochar for reclaiming phosphate from aqueous solution and its validation as slow-release fertilizer in soil-crop system. *Journal of Cleaner Production*, 172, 2009-2018.

CORDELL, D.; ROSEMARIN, A.; SCHRÖDER, J.J.; SMIT, A.L. (2011). Towards global phosphorus security: A systems framework for phosphorus recovery and reuse options. *Chemosphere*, 84 (6), 747-758.

FAGERIA NK. The use of nutrients in crop plants. Florida: Taylor & Francis Group; 2009. 430 p.

JARQUE, C. M.; BERA, A. K. (1980). Efficient tests for normality, homocedasticity and serial independence of regression residuals. *Economics Letters*, 6, 255-259.

JOHNSON, C.M.; ULRICH, A. (1950). Determination of Nitrate in Plant Material. *Analytical Chemistry*, 22, 1526-1529.

JUNG, K.W.; AHN, K. (2016). Fabrication of porosity-enhanced MgO/biochar for removal of phosphate from aqueous solution: Application of a novel combined electrochemical modification method. *Bioresource Technology*, 200, 1029-1032.

JUNG, K.W.; JEONG, T.U.; HWANG, M.J.; KIM, K.; AHN, K.H. (2015). Phosphate adsorption ability of biochar/Mg–Al assembled nanocomposites prepared by aluminum-electrode based electro-assisted modification method with $MgCl_2$ as electrolyte. *Bioresource Technology*, 198, 603-610.

LEHMANN, J., JOSEPH, S. (2015) *Biochar for environmental management: science, technology and implementation*, Routledge.

LIN, C.; MA, R.; XIONG, J. (2018). Can the watershed non-point phosphorus pollution be interpreted by critical soil properties? A new insight of different soil P states. *Science of The Total Environment*, 628-629, 870-881.

LINDSAY, W.L. Inorganic phase equilibria of micronutrients in soils. In: MORTVEDT, J.J.; GIORDANO, P.M. & LINDSAY, W.L., (Eds.). *Micronutrients in agriculture*. Madison: Soil Science Society of America, 1972. p.41-57.

LIU, S.; TAN, X.; LIU, Y.; GU, Y.; ZENG, G.; HU, X.; WANG, H.; ZHOU, L.; JIANG, L.; ZHAO, B. (2016). Production of biochars from Ca impregnated ramie biomass (*Boehmeria nivea* (L.) Gaud.) and their phosphate removal potential. *RSC Advances*. v.6, p.5871-5880.

LOGANATHAN, P.; VIGNESWARAN, S.; KANDASAMY, J.; BOLAN, N.S. (2014). Removal and Recovery of Phosphate From Water Using Sorption. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44 (8), 847-907.

LUZ-BASÃ, E.; BASÃ, Y. (2004). Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997–2003). *Water Research*. 38, (19), 4222-4246.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G.C.; OLIVEIRA, S.A. (1997). *Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações*. 2. ed. Piracicaba: POTAFOS, 1997. 319 p.

NOVAIS, R.F.; NEVES, J.C.L.; BARROS, N.F. (1991). Ensaio em ambiente controlado. Pp 189-254 in: *Métodos de pesquisa em fertilidade do solo* (Oliveira A.J., Garrido W.E., Araújo J.D. & Lourenço S., editors). EMBRA-SEA.

NOVAIS, R.F.; SMYTH, T.J. *Fósforo em solo e planta em condições tropicais*. 1st ed. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa; 1999.

NOVAIS, S.V. *Desgaste dos extratores Mehlich-1 e fosfato monocálcico e fatores que controlam a solubilização do fosfato de bayóvar*. [Dissertação]. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa; 2014.

- NOVAIS, S.V., ZENERO, M.D.O, TRONTO, J., CONZ, R.F, CERRI, C.E.P. (2018). Poultry manure and sugarcane straw biochars modified with $MgCl_2$ for phosphorus adsorption. *Journal of Environmental Management*, 214, 36-44.
- NOVAIS, S.V.; MATTIELLO, E.M., VERGUTZ, L.; MELO, L.C.A; FREITAS, I.F.; NOVAIS, R.F. (2015). Loss of extraction capacity of Mehlich-1 and monocalcium phosphate as a variable of remaining p and its relationship to critical levels of soil phosphorus and sulfur. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 39 (4), 1079-1087.
- RIBEIRO, M.A.V.; NOVAIS, R.F.; FAQUIN, V.; FERREIRA, M.M; FURTINI NETO, A.E.; LIMA, J.M.; ALBUQUERQUE, E.M. (2010). Resposta da soja e do eucalipto ao aumento da densidade do solo e a doses de fósforo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 34 (4), 1157-1164.
- ROSNER B. Percentage points for a generalized ESD many-outlier procedure. (1983). *Technometrics*, 25, 165-72.
- ROY E.D.; RICHARDS, P.D.; MARTINELLI, L.A.; DELLA COLETTA, L.; LINS, S.R.M.; VAZQUEZ, F.F.; PORDER, S. (2016). The phosphorus cost of agricultural intensification in the tropics. *Nature plants*, 2, 16043.
- SARVAJAYAKESAVALU, S.; LU, Y.; WITHERS, P.J.A.; PAVINATO, P.S.; PAN, G.; CHAREONSUDJAI, P. (2018). Phosphorus recovery: a need for an integrated approach. *Ecosystem Health and Sustainability*, 4 (2), 48-57.
- SHAVIV, A.; MIKKELSEN, R.L. (1993). Controlled-release fertilizers to increase efficiency of nutrient use and minimize environmental degradation- A review. *Fertilizer research*, 35 (1-2), 1-12.
- SIMS, J.T. (1986). Soil pH Effects on the Distribution and Plant Availability of Manganese, Copper, and Zinc. *Soil Science Society of America Journal*, 50, 367-373.
- SMITH, S.R. (1994). Effect of soil pH on availability to crops of metals in sewage sludge-treated soils. I. Nickel, copper and zinc uptake and toxicity to ryegrass. *Environmental Pollution*, 85 (3), 321-327.

SPARKS, D.L. Environmental Soil Chemistry. San Diego: Elsevier Academic Press, 2003. 352p.

SPOSITO, G. The chemistry of soils. New York: Oxford University Press. 2008. 321p.

WANG, Z.; NIE, E.; LI, J.; YANG, M.; ZHAO, Y.; LUO, X.; ZHENG, Z. (2012). Equilibrium and kinetics of adsorption of phosphate onto iron-doped activated carbon. Environmental Science and Pollution Research, 19, (7), 2908–2917.

XIAN, X. & IN SHOKOHIFARD, G. (1989). Effect of pH on chemical forms and plant availability of cadmium, zinc, and lead in polluted soils. Water, Air, and Soil Pollution, 45, 265-273.

YAO, Y.; GAO, B.; CHEN, J.; YANG, L. (2013). Engineered Biochar Reclaiming Phosphate from Aqueous Solutions: Mechanisms and Potential Application as a Slow-Release Fertilizer. Environmental Science & Technology, 47, 8700-8708.

YAO, Y.; GAO, B.; INYANG, M.; ZIMMERMAN, A.R.; CAO, X.; PULLAMMANAPPALLIL, P. YANG, L. (2011). Removal of phosphate from aqueous solution by biochar derived from anaerobically digested sugar beet tailings. Journal of Hazardous Materials, 190, 501-507.

ZHANG, M.; GAO, B.; YAO, Y.; XUE, Y.; INYANG, M. (2012). Synthesis of porous MgO-biochar nanocomposites for removal of phosphate and nitrate from aqueous solutions. Chemical Engineering Journal, 210, 26-32.

CAPÍTULO 3: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FILME DE ACETATO DE CELULOSE E BIOCARVÃO PARA A ADSORÇÃO DE FÓSFORO EM SOLUÇÃO AQUOSA

RESUMO

O fósforo (P) é um nutriente necessário para a produção agrícola e potencial causador de eutrofização em corpos hídricos, causando alterações qualitativas e podendo, ainda, afetar o ecossistema aquático e a saúde humana. Além disso, por se tratar de uma reserva finita, fica evidente a importância de se estudar estratégias para a remoção deste nutriente da água possibilitando sua reciclagem. Muitos estudos têm utilizado materiais em pó, dentre eles os biocarvões, para a descontaminação de águas por P; porém, a dificuldade de separação e coleta destes materiais da água após a adsorção pode ser difícil. Portanto, o uso de materiais híbridos nos quais as partículas finas (pó) são impregnadas em partículas sólidas de tamanho maior por meio de um hospedeiro polimérico, pode facilitar sua coleta e reuso após a adsorção de P. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi a síntese e a caracterização de um novo filme híbrido formado pelo biopolímero acetato de celulose (AC) e biocarvão (FAC-B) para a adsorção de P em solução aquosa. O biocarvão foi obtido a partir da pirólise de resíduos de cenoura (*Daucus carota* L.) e dopado com magnésio. Por se tratar de um polímero biodegradável, e ser o polissacarídeo natural mais abundante no meio ambiente, a utilização do AC como material de suporte para o biocarvão é uma alternativa ambientalmente amigável. O filme de AC foi preparado pelo método *casting*, e o biocarvão foi inserido na solução filmogênica na mesma quantidade do AC. O filme foi caracterizado por difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho com acessório de reflectância total atenuada (FTIR/ATR). A

espessura, gramatura, densidade, absorção de H₂O e a solubilidade em H₂O do FAC-B produzido foi avaliada. A capacidade máxima de adsorção de P pelo FAC-B foi de 21,57 mg g⁻¹, conforme o modelo da Isoterma de Langmuir. O valor de adsorção sugere que este filme tem potencial para ser usado como um eficiente adsorvente de P em águas.

Palavras-chaves: cenoura; resíduo de agricultura; filme biodegradável

1. INTRODUÇÃO

Biocarvões são materiais produzidos pela degradação térmica de biomassas sob condições limitadas de O₂ (pirólise) (Lehmann, 2007), os quais têm sido amplamente aplicados como adsorventes de fósforo (P) em solução aquosa (Zeng et al., 2013; Jung et al., 2016b). O aumento da concentração de fósforo (P) nos corpos hídricos pode causar eutrofização levando a alterações como no pH, oxigênio dissolvido e transparência da água, podendo afetar o ecossistema aquático e a saúde humana (Aguilar et al., 2015).

O P é um elemento finito e essencial para o desenvolvimento de plantas e, com o aumento contínuo da população mundial, maiores quantidades deste elemento são necessárias para garantir a produção de alimentos (Ashley et al., 2011; Cordell et al., 2011). Além disso, em solos tropicais, grande parte do P aplicado não é disponibilizado para as plantas, ficando ocluído no solo retido por minerais como gibbsita e goethita, fazendo com que grandes quantidades de fertilizantes fosfatados sejam aplicadas para alcançar elevadas produtividades das culturas (Roy et al., 2016). Dessa forma, fortemente fixado no solo, o P pode ser arrastado para corpos d'água pelo escoamento

superficial e erosão, causando contaminação (Luz-Basã e Basã, 2004; Lin et al., 2018; Sarvajayakesavalu et al., 2018).

Diversas modificações químicas dos biocarvões têm sido propostas visando melhorar suas características adsorptivas de P (Zhang e Gao, 2013; Jung et al., 2015; Park et al., 2015; Wang et al., 2015; Liu et al., 2016, Novais et al., 2018b).

Estudos recentes têm demonstrado que biocarvões modificados por magnésio (Mg) são eficazes para a remoção de P em solução aquosa (Yao et al., 2011; Zhang et al., 2012; Yao et al., 2013; Fang et al., 2014; Jung e Ahn 2016; Novais et al., 2018a). Porém, mesmo apresentando grande capacidade de remoção de P em solução aquosa, a dificuldade de coletar e reutilizar os materiais em pó, após o processo de adsorção, pode tornar a utilização dos biocarvões como materiais adsorventes menos atraente (Jung et al., 2016a). Segundo Shepherd et al. (2016), é de grande importância que o P capturado seja subsequentemente reciclado, em vez de se tornar um produto residual do processo. Uma alternativa eficaz para solucionar essa questão é a síntese de compósitos híbridos, impregnando ou cobrindo as partículas finas em partículas sólidas de tamanho maior (Zhao et al., 2011), por meio da utilização de um hospedeiro polimérico (Lofrano et al., 2016).

Os biopolímeros biodegradáveis são uma alternativa ambientalmente amigável, uma vez que os mesmos são provenientes de fontes renováveis e biodegradáveis. Compósitos utilizando biopolímeros biodegradáveis como matrizes para suporte de diferentes materiais adsorventes têm sido estudados para a remoção de contaminantes em solução aquosa. Dentre eles, compósitos esféricos utilizando matrizes de celulose (Guo e Chen, 2005; Zhu et al., 2011), alginato de cálcio (Bée et al., 2011, Jung et al., 2016a), quitosana (Wu et al., 2009; Tran et al., 2010) e, ainda, compósitos fibrosos de quitosana (Razzaz et al., 2016).

O acetato de celulose (AC) é um polímero termoplástico, biodegradável, derivado da esterificação da celulose, a qual é o polissacarídeo natural mais abundante no meio ambiente (Puls et al., 2011). Dependendo de seu grau de substituição (GS), o AC é utilizado na fabricação de diferentes produtos comerciais, como tecidos, plásticos, filmes fotográficos e filtros de cigarro (Moraes et al., 2017).

Em ampla pesquisa realizada na literatura especializada não foram encontrados relatos sobre imobilização de biocarvão em filmes biodegradáveis de AC. Neste contexto, este trabalho apresenta como objetivo a síntese de um filme híbrido de acetato de celulose e biocarvão proveniente de resíduos de cenoura pré-tratada com magnésio, sua caracterização e, ainda, estudos de adsorção de P neste novo material.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Foi utilizada H₂O deionizada Milli-Q[®] para o preparo de todas as soluções utilizadas neste trabalho, e ainda, para a lavagem da cenoura utilizada na obtenção do biocarvão. Todos os reagentes químicos utilizados possuem grau de pureza analítico. Os reagentes utilizados foram KH₂PO₄ Dinâmica 99 %, MgCl₂·6H₂O Vetec 99 %, NaOH Neon 98,4 %, HCl Moderna 37 %, Acetona P.A. da Cromato e Acetato de Celulose (AC) da Rhodia. O gás N₂ utilizado na síntese do biocarvão foi da White Martins com 99,99 % de pureza.

2.1. Biocarvão proveniente de cenoura pré-tratada em solução de magnésio

Para a síntese do biocarvão, resíduos de cenoura (*Daucus carota* L.) foram coletados em lavoura na região do Alto Paranaíba, estado de Minas Gerais, Brasil. As cenouras foram lavadas, processadas e secas em estufa a 80°C por 72 h. Então, a biomassa seca foi triturada em um moinho de facas e peneirada até um tamanho de

partícula inferior a 30 mesh. Esse material triturado foi imerso em uma solução contendo 120 g de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dissolvido em 360 mL de H_2O deionizada, com proporção de massa de cenoura para volume de solução de 1:10 e mantido sob agitação magnética durante 2 h. Subsequentemente, a biomassa tratada em solução de magnésio foi seca em estufa a 80 °C por 72 h e triturada no moinho de facas novamente. O pó obtido foi pirolisado a uma temperatura de 400 °C durante 2 h em um forno tubular sob atmosfera de N_2 . Após este procedimento os biocarvões foram macerados e peneirados através de malha de 100 mesh.

Ressalta-se que, conforme apresentado no primeiro capítulo deste trabalho, o biocarvão sem a adição de magnésio não apresentou capacidade de adsorver P, sendo que essa propriedade foi desenvolvida após o processo de dopagem com Mg^{2+} . E, ainda, que a temperatura pirolítica de 400 °C foi escolhida baseada em resultados de testes de adsorção também apresentados no capítulo 1 desta tese.

2.2. Filme biodegradável de acetato de celulose

O filme de acetato de celulose foi preparado pelo método *casting* (Pola et al., 2016). Para a obtenção da solução filmogênica, o AC foi solubilizado em acetona na proporção de 1:10 (m/v), permanecendo em repouso durante 24 h em um frasco de vidro completamente vedado, à temperatura ambiente. Então, a solução foi submetida a agitação magnética por 2 h. A solução filmogênica foi vertida sobre uma placa de vidro, permanecendo em repouso até a completa evaporação do solvente. O filme de acetato de celulose foi nomeado como FAC.

2.3. Filme biodegradável de acetato de celulose e biocarvão

O AC foi solubilizado em acetona conforme descrito no item anterior. Após o período de repouso de 24 h, a solução foi submetida à agitação magnética e o biocarvão foi lentamente adicionado com proporção de AC para biocarvão de 1:1 (m/m). Após 2 h de agitação a solução filmogênica resultante foi aplicada sobre a placa de vidro para a evaporação do solvente obtendo-se o filme de acetato de celulose e biocarvão (FAC-B).

Todos os materiais sintetizados nesse estudo foram armazenados em dessecador a vácuo na presença de sílica gel até o momento de sua utilização.

Imagens da solução filmogênica durante o preparo do FAC-B, e deste mesmo filme pronto para ser utilizado nos ensaios de adsorção são apresentadas como anexo ao final desta tese, correspondentes à Figura A7 e Figura A8 respectivamente.

2.4. Caracterização dos materiais

2.4.1. Difração de raios X (DRX)

As análises de DRX das amostras do biocarvão, FAC, FAC-B e do filme de acetato de celulose com biocarvão após a adsorção de P (FAC-B-P) foram realizadas em um equipamento Shimadzu XRD-6000, usando um cristal de grafite como monocromador para selecionar a radiação do Cu-K α_1 com $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ e um passo de $0,02^\circ \text{ s}^{-1}$, com ângulo de varredura 2θ entre 4° e 70° .

2.4.2. Análises termogravimétricas (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento DTG 60H (Shimadzu Co., Japão). Cerca de 3,0 mg de biocarvão, FAC e FAC-B foram aquecidos de 25°C até 700°C , a uma taxa de aquecimento de $10^\circ \text{C min}^{-1}$ sob atmosfera de N_2 (50 mL min^{-1}) (Garcia et al., 2014). As temperaturas de decomposição dos compostos foram

obtidas a partir da primeira derivada da perda de massa (%) *versus* temperatura (DTGA).

2.4.3. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As análises de calorimetria diferencial de varredura do FAC e do FAC-B foram realizadas utilizando-se o equipamento DSC 60 (Shimadzu Co., Japão). Amostras de 7,0 mg foram submetidas às seguintes condições: aquecimento de 30 °C até 255 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. O fluxo de N₂ utilizado foi de 50 mL min⁻¹.

2.4.4. Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho com acessório de reflectância total atenuada (FTIR/ATR)

As análises de FTIR/ATR foram realizadas para o biocarvão, FAC, e FAC-B em Espectrômetro Jasco, modelo FT/IR-4100. Os espectros foram obtidos com uma resolução de 4 cm⁻¹ em uma faixa de comprimentos de onda de 4000 a 400 cm⁻¹ com 256 varreduras para cada espectro.

2.4.5. Espessura, gramatura e densidade dos filmes

As espessuras do FAC e FAC-B foram medidas em 5 pontos aleatórios das amostras e os valores médios foram calculados. Para isso, foi utilizado um micrômetro digital (produzido pela Mitutoyo Corporation, Japão), modelo ID-C112XB, com resolução de 0,001 mm. Para a obtenção da gramatura dos filmes, as massas das amostras secas foram divididas pelas suas áreas e as densidades dos filmes foram calculadas pela razão entre as massas das amostras de filme e os volumes das mesmas.

2.4.6. Absorção de água nos filmes

O grau de intumescimento do FAC e do FAC-B foi determinado de acordo com o método de Jipa et al. (2012) ligeiramente modificado, utilizando-se a Equação 1.

$$GI = \frac{(m_i - m_s) \cdot 100}{m_s} \quad (1)$$

em que GI é o grau de intumescimento do filme (%), m_i é a massa do filme intumescido (g) e m_s é a massa do filme seco (g).

Para obtenção da massa intumescida, amostras dos filmes medindo 7 x 2,5 cm foram mantidas submersas em 50 mL de H₂O por 2 h em uma temperatura de 25 °C. Após esse período, o excesso de H₂O da superfície dos filmes foi removido utilizando-se um papel absorvente e as massas das amostras intumescidas foram obtidas em triplicata e os valores médios obtidos para FAC e FAC-B foram reportados.

2.4.7. Solubilidade em água (S_{H_2O})

A estimativa da solubilidade do FAC-B em H₂O foi obtida de maneira semelhante à apresentada por Flores et al. (2007). Para isso, amostras de FAC-B (7 x 2,5 cm) foram submersas em frascos de 50 mL contendo H₂O (em triplicata) e mantidos sob agitação à uma temperatura de 25 °C. Após 48 h de agitação as amostras dos filmes foram secas e pesadas. A S_{H_2O} foi calculada pela Equação 2.

$$S_{H_2O} = \frac{(m_i - m_f) \cdot 100}{m_i} \quad (2)$$

em que S_{H_2O} é a solubilidade em H₂O do filme (%), m_i é a massa inicial do filme (g) e m_f é a massa do filme ao final das 48 h de agitação em H₂O (g).

2.5. Experimentos de adsorção de P em solução aquosa

Uma solução aquosa estoque de $1.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de P foi preparada a partir da dissolução de KH_2PO_4 em H_2O e, posteriormente, foram feitas diluições desta solução nas diferentes concentrações utilizadas para condução dos experimentos de adsorção.

Os experimentos de adsorção de P nos filmes foram realizados em triplicata e os valores médios obtidos foram relatados. As concentrações de P em solução foram determinadas pelo método espectrofotométrico azul de molibdênio em um espectrofotômetro UV-vis (Thermo modelo Evolution 300) (Braga e Defelipo, 1974).

A quantidade de P adsorvido foi calculada usando a Equação 3.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (3)$$

em que q_e é a quantidade de P adsorvida ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), C_0 é a concentração inicial ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), C_e é a concentração de equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), V é o volume do solvente (L), e m é a massa da amostra de adsorvente (g).

2.5.1. Cinética de adsorção

No estudo de cinética de adsorção, FAC-B com massa de aproximadamente 2,5 g foram mantidos sob agitação em recipientes contendo 500 mL de solução de P (50 mg L^{-1}) em banho termostatizado a 25°C . Em diferentes intervalos de tempo, variando de 0,5 h até 96 h, foram retiradas amostras das suspensões e as concentrações de P foram determinadas. Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (Equação 4) e pseudo-segunda ordem (Equação 5) foram utilizados para simular a cinética experimental.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (4)$$

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (5)$$

em que, k_1 e k_2 são respectivamente as constantes da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (h^{-1}), q_e e q_t são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t respectivamente ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

2.5.2. Isoterma de adsorção

Para a construção das isotermas de adsorção, filmes de dimensões 7,0 x 2,5 cm (aproximadamente 250 mg) de FAC-B foram imersos em 50 mL de soluções de P, em diferentes concentrações, variando de 2,5 a 200 mg L^{-1} . As suspensões foram mantidas sob agitação em banho termostatzado a 25 °C durante 48 h. Os modelos de isotermas de Langmuir (Equação 6) e Freundlich (Equação 7) foram utilizados para descrever a adsorção de P no FAC-B.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (7)$$

em que, q_e é a quantidade adsorvida do soluto no equilíbrio por grama do adsorvente ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), C_e é a concentração do soluto no equilíbrio (mg L^{-1}), q_m (mg g^{-1}) é a capacidade máxima de adsorção, K_L e K_F são respectivamente as constantes de Langmuir e de Freundlich e n é uma constante que relata a intensidade da adsorção.

2.5.3. Influência do valor do pH na adsorção de P

Para a avaliação do efeito do valor do pH da solução inicial na adsorção de P, FAC-B de dimensões de 7,0 x 2,5 cm (aproximadamente 250 mg) foram adicionados a 50 mL de soluções de P com concentração de 85 mg L^{-1} em diferentes valores de pH (2,

4, 6, 8 e 10) e mantidos sob agitação a 25 °C durante 48 h. Para ajustar os valores de pH foram utilizadas soluções de HCl e NaOH 0,1 mol L⁻¹.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização dos materiais

3.1.1. Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X para biocarvão oriundo de resíduos de cenoura e pré-tratada com Mg, FAC, FAC-B e FAC-B-P são apresentados na Figura 1.

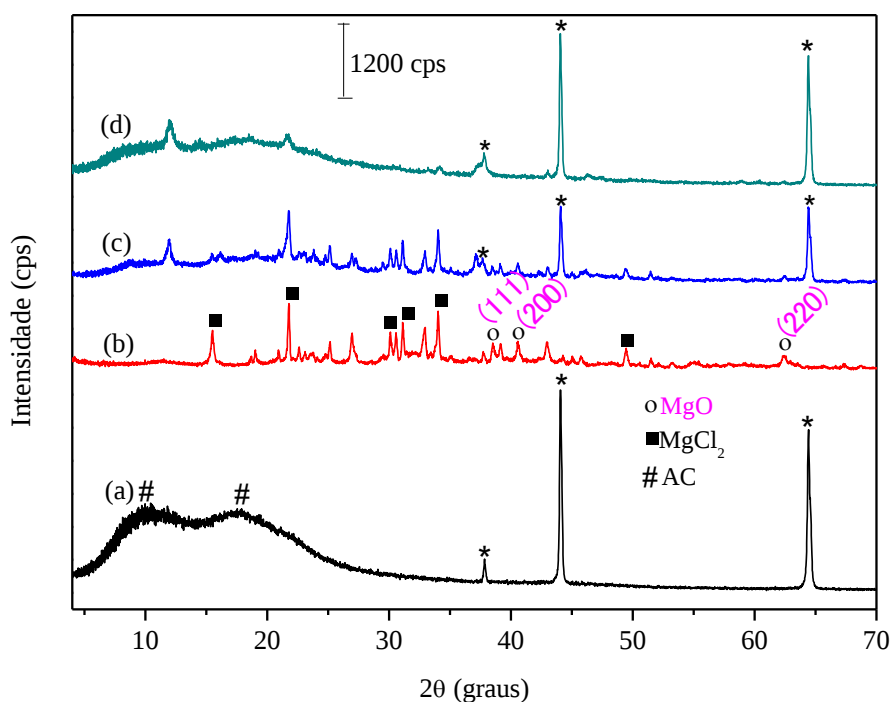


Figura 1. Difratogramas de raios X para (a) filme de acetato de celulose (FAC); (b) biocarvão; (c) filme de acetato de celulose e biocarvão (FAC-B); (d) filme de acetato de celulose e biocarvão após a adsorção de P (FAC-B-P).

* = picos referentes ao porta-amostras de alumínio.

Para o FAC (Figura 1a), o difratograma mostrou dois picos extremamente largos e de baixa intensidade 2θ entre 8 a 25°. Este padrão de difração é referente ao aparecimento de uma desordem no material devido a acetilação da celulose (#). O DRX

do biocarvão (Figura 1b) apresentou picos de difração referentes ao MgCl_2 (■) proveniente do método de dopagem do biocarvão e picos referentes à formação de MgO (○) no material. Para o FAC-B, o difratograma apresenta características de um material contendo a mistura entre o polímero e o biocarvão (Figura 1c). É possível observar pelo difratograma o perfil de picos referentes ao biocarvão e também de picos de baixa intensidade referentes à presença do AC. Com relação ao FAC-B após a adsorção de P (Figura 1d) foi possível observar o desaparecimento de vários picos referentes ao biocarvão, que pode estar relacionado com a interação entre espécies de magnésio do filme e P da solução com formação de algum composto pouco cristalino na superfície do FAC-B. Os picos referentes ao AC permaneceram inalterados mostrando a estabilidade do material após a adsorção de P.

3.1.2. *Análise termogravimétrica (TGA)*

Na Figura 2 são apresentadas as curvas de TGA para o FAC, biocarvão e FAC-B.

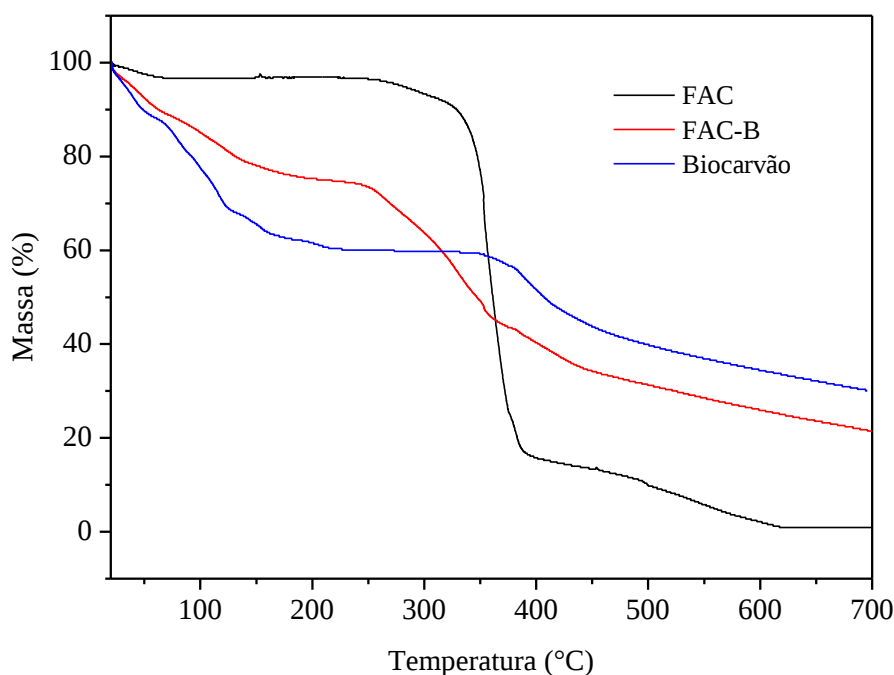


Figura 2. Análise termogravimétrica (TGA) para o filme de acetato de celulose (FAC), filme de acetato de celulose e biocarvão (FAC-B) e biocarvão.

De acordo com o termograma de TGA obtido para o FAC, inicialmente há ligeira perda de massa de 3% até os 200 °C, correspondente à perda de compostos voláteis e H₂O ligada aos grupos hidrofílicos (OH) das cadeias do AC e, posteriormente, à desacetilação do AC (Liu et al. 2001; Puglia et al., 2003; Alvarez 2004; Rodriguez et al 2012; Pola et al., 2016).

A seguir, mais duas etapas de decomposição térmica ocorreram para este material, sendo a primeira etapa entre 300 e 400 °C, com perda de massa de 79 %, e a segunda entre 400 e 600 °C, com perda de massa de 14 %. A primeira etapa (300-400 °C) corresponde ao principal evento de decomposição térmica e pode ser atribuída à degradação da cadeia de AC, devido à quebra das ligações glicosídicas seguida pela decomposição primária em compostos voláteis e desidratados. A última etapa de perda de massa (400-600 °C) é atribuída à carbonização da amostra, ocorrendo completa

degradação e decomposição do filme (Liu et al. 2001; Puglia et al., 2003; Alvarez 2004; Rodriguez et al 2012; Pola et al., 2016).

Para o biocarvão, foram observados dois estágios de perda de massa. O primeiro estágio, entre as temperaturas de 30 a 230 °C, com perda de massa de 40 %, que, segundo (Zhang et al., 2012) pode ser atribuído à perda de H₂O adsorvida no material e pela degradação de frações lignocelulósicas que não se decompueram durante o processo da pirólise à 400 °C. O segundo estágio de decomposição térmica do biocarvão, a partir de 380 °C, pode ser atribuído à liberação de minerais e sais do material conforme observado também por Cimò et al. (2014). Observou-se, ainda, que a massa final desse material correspondeu a aproximadamente 35 % da sua massa inicial, indicando seu elevado teor de resíduo mineral.

Pelo termograma do FAC-B foi possível observar três etapas de decomposição térmica nas faixas de temperatura de 30-200 °C, 215-380 °C e acima de 380 °C. Esse termograma apresentou perfil intermediário em relação aos termogramas do FAC e do biocarvão, ou seja, para cada uma das faixas de temperaturas dos eventos térmicos citados, sua variação de massa ocorreu aproximadamente como uma média dos outros dois termogramas, o que corrobora com o fato do filme ser formado por 50 % em massa de cada componente. A primeira etapa, com perda de massa de aproximadamente 20%, pode ser atribuída principalmente à liberação de H₂O pelo material pela presença do biocarvão, sendo a massa de FAC nessa faixa de temperatura praticamente constante. A segunda etapa de decomposição deve-se, provavelmente, à degradação da cadeia de AC, permanecendo a massa de biocarvão praticamente inalterada. A perda de massa do FAC nessa etapa foi de 80 %. A terceira e última etapa pode ser atribuída à carbonização do polímero com degradação total do filme e de parte do biocarvão. O FAC-B apresentou menor estabilidade térmica do que o FAC com máximos de perda de massa de AC em

335 e 360 °C, respectivamente. As temperaturas iniciais (*onset*) para este evento também seguiram o mesmo comportamento para os dois materiais, 314 °C para o FAC e 230 °C para o FAC-B. Esse fenômeno pode estar relacionado com o enfraquecimento das interações das cadeias de AC, resultando numa menor energia necessária para sua decomposição devido à incorporação do biocarvão no filme.

3.1.3. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Na Figura 3 são apresentados os termogramas de DSC do FAC e FAC-B.

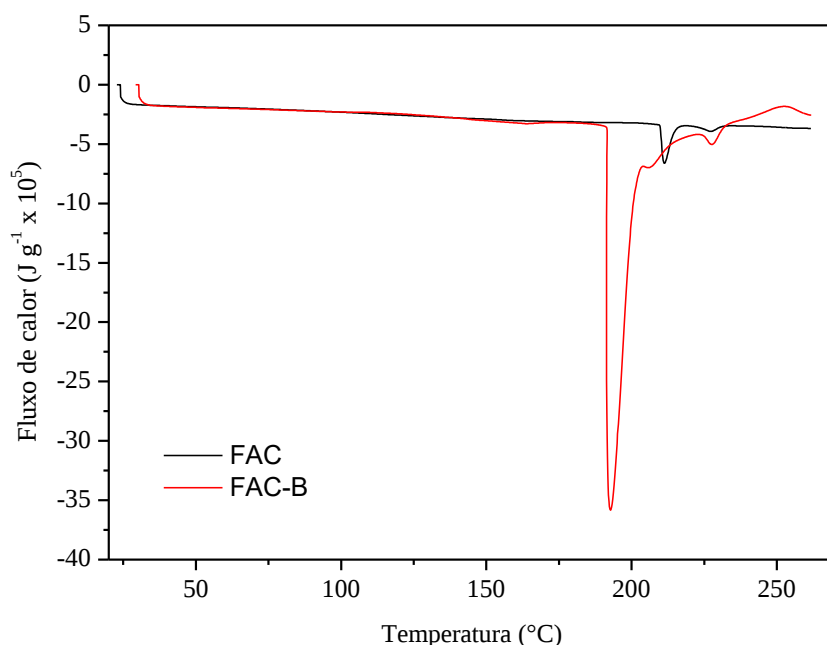


Figura 3. Calorimetria exploratória diferencial (DSC) para o filme de acetato de celulose (FAC) e filme de acetato de celulose e biocarvão (FAC-B).

Os termogramas de DSC obtidos para o FAC e para o FAC-B apresentaram perfis semelhantes, sendo a principal diferença observada entre eles a temperatura inicial, do pico e final de fusão, bem como a entalpia envolvida nesse processo. As temperaturas inicial, do pico e final para o FAC foram 210, 211 e 216 °C, respectivamente, enquanto que para o FAC-B foram de 190, 192 e 204°C,

respectivamente. Pode-se observar que a fusão do FAC-B ocorreu com temperatura menor em relação à fusão do FAC. Este fato pode ser atribuído a um enfraquecimento, bem como menor número de interações entre as cadeias de AC, devido à presença do biocarvão no filme. A entalpia de fusão para o FAC foi 660 kJ g^{-1} enquanto para o FAC-B foi de 3600 kJ g^{-1} . A maior energia envolvida durante o processo de fusão do FAC-B pode ser devida à volatilização da água já que a TGA mostrou grande perda de massa nessa faixa de temperatura.

3.1.4. Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho com acessório de reflectância total atenuada (FTIR/ATR)

Os espectros de FTIR/ATR para o FAC, biocarvão e FAC-B são apresentados na Figura 4.

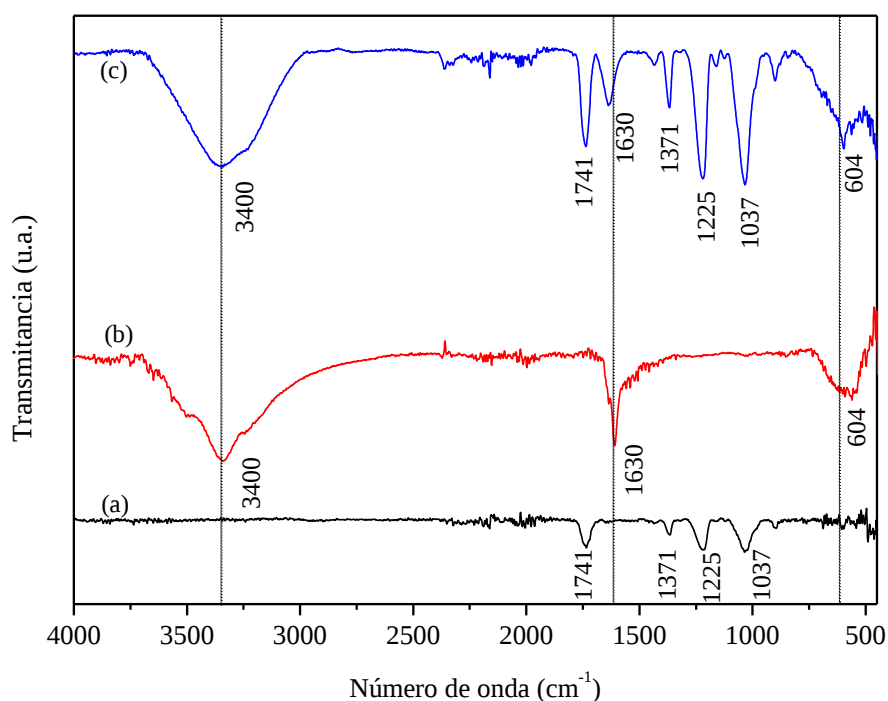


Figura 4. Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho com acessório de reflectância total atenuada (FTIR/ATR) para o (a) filme de acetato de celulose (FAC), (b) biocarvão e (c) filme de acetato de celulose e biocarvão (FAC-B).

O espectro de FTIR/ATR para o FAC (Figura 4a) mostra uma banda em 1.741 cm^{-1} , típica da formação das cadeias de AC, atribuída ao estiramento vibracional de grupos carbonila (C=O) de ésteres presentes na molécula do AC. Outras bandas características para este material também foram observadas, dentre elas podem-se destacar duas, uma em 1.037 cm^{-1} relacionada a modos vibracionais da ligação C-O-C e outra em 1.225 cm^{-1} pelo estiramento da ligação C-O, ambos presentes na molécula de AC. Uma pequena banda foi observada em 1.371 cm^{-1} que pode ser associada ao estiramento da ligação C-H de grupos $-\text{CH}_3$ presentes em radicais do acetato. Para o biocarvão (Figura 4b) foi observado o aparecimento de uma banda centrada em 3.400 cm^{-1} atribuída ao estiramento das ligações O-H de grupos hidroxilas e de moléculas de H_2O presentes neste material. Outras duas bandas foram observadas no espectro do biocarvão, uma em 1.630 cm^{-1} característica de materiais carbonáceos referente ao estiramento de ligações C=C de aromáticos (Mubarik et al 2016) ou pelo estiramento da ligação C=O de carboxilas e cetonas (Wang et al. 2015) e outra em 604 cm^{-1} atribuída às vibrações de Mg-O presente no biocarvão (Mashayekh-Salehi et al., 2017). As mesmas bandas observadas no FAC e no biocarvão apareceram no FAC-B, o que era esperado pelo fato deste filme ser formado por 50 % em massa de ambos materiais.

3.1.5. Espessura, gramatura, densidade, absorção de água e solubilidade em água dos filmes FAC e FAC-B

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos para a espessura, gramatura, densidade, grau de intumescimento e solubilidade em água do FAC e FAC-B.

Tabela 1. Espessura, gramatura, densidade, grau de intumescimento (GI), e solubilidade em H_2O ($\text{S}_{\text{H}_2\text{O}}$) do FAC e do FAC-B.

Filme	Espessura (μm)	Gramatura (g m^{-2})	Densidade (g cm^{-3})	GI (%)	$S_{\text{H}_2\text{O}}$ (%)
FAC	$43,4 \pm 2,3$	$53,3 \pm 1,7$	$1,2 \pm 0,1$	$9,1 \pm 1,8$	$1,4 \pm 0,1$
FAC-B	$221,0 \pm 12,3$	$143,1 \pm 7,3$	$0,6 \pm 0,1$	$27,7 \pm 1,8$	$33,8 \pm 0,9$

A espessura do FAC foi modificada após a incorporação do biocarvão no filme conforme apresentado na Tabela 1. O material híbrido FAC-B apresentou maior espessura do filme. Essas variações na espessura podem influenciar também em outras propriedades desses materiais, como a absorção de H_2O (Alvarez et al., 2007).

Pode-se notar pelos dados apresentados na Tabela 1 uma grande diferença no GI (absorção de água) entre o FAC e o FAC-B. Essa absorção de H_2O depende da hidrofilicidade e da natureza química dos materiais (Alvarez e Vázquez, 2004) e também da sua estrutura morfológica (Moraes, 2015). Assim, um maior GI foi observado para o FAC-B em relação ao FAC, o que pode ser atribuído à maior porosidade e espessura do FAC-B, bem como ao caráter hidrofílico do biocarvão no filme híbrido.

Como os filmes biodegradáveis são originalmente utilizados para a embalagem ou encapsulamento de alimentos a solubilidade em água é uma característica desejável (Jipa et al., 2012). Porém, em outras aplicações destes materiais, como a avaliada nesse estudo, a insolubilidade em água é necessária para melhorar a integridade do material e a resistência à água (Shen et al., 2010; Jipa et al., 2012). Após contato por 48 h do FAC-B com água, conforme a Tabela 1, 33 % da massa do filme foi solubilizada na água.

3.2. Adsorção de P

3.2.1. Cinética de adsorção

Observa-se na Figura 5 que após 24 h de contato do filme FAC-B com a solução contendo P, 74,4% do valor de q_e foi alcançado sendo o equilíbrio atingido em

aproximadamente 48 h. Segundo Yao et al. (2011), a cinética lenta sugere que a precipitação não desempenha um papel importante na remoção de P pelo biocarvão.

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais com coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,98 (Tabela 2).

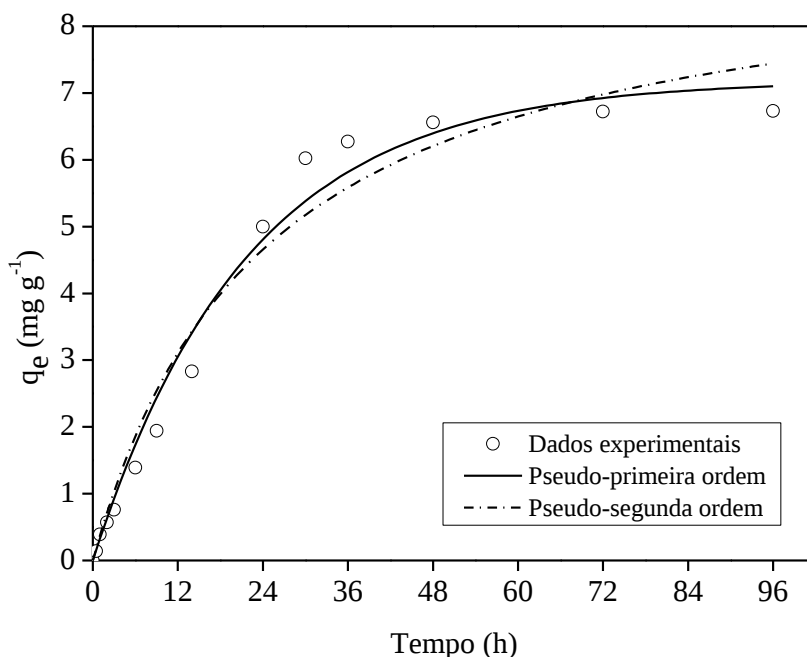


Figura 5. Cinética de adsorção de fósforo no filme de acetato de celulose e biocarvão (FAC-B).

Tabela 2. Parâmetros da cinética de adsorção de P

Modelo	Parâmetro 1	Parâmetro 2	R^2
Primeira ordem	$k_1 = 0,05 \pm 0,01 \text{ (h}^{-1}\text{)}$	$q_e = 7,19 \pm 0,29 \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	0,98
Segunda ordem	$k_2 = 0,01 \pm 0,01 \text{ (g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}\text{)}$	$q_e = 9,30 \pm 0,76 \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	0,97

3.2.2. Isoterma de adsorção

Os dados experimentais da isoterma de adsorção de P no FAC-B, bem como o ajuste aos modelos de Langmuir e Freundlich são apresentados na Figura 6. O modelo de Langmuir ajustou-se melhor aos dados experimentais, com $R^2 = 0,97$ (Tabela 3). Dessa forma, a adsorção de P no FAC-B ocorre provavelmente em monocamada sobre

uma superfície homogênea. A capacidade máxima de adsorção de P obtida pela equação de Langmuir foi de 21,57 mg g⁻¹.

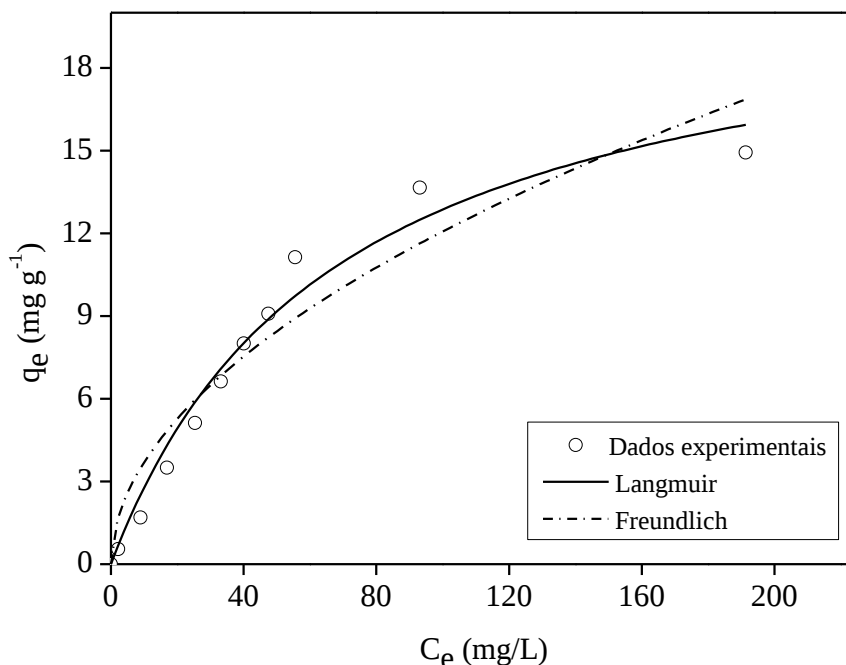


Figura 6. Isotherma de adsorção de fósforo no filme de acetato de celulose e biocarvão (FAC-B).

Tabela 3. Parâmetros da isoterma de adsorção de P no FAC-B

Modelo	Parâmetro 1	Parâmetro 2	R ²
Langmuir	$k_l = 0,02 \pm 0,01 \text{ (L mg}^{-1}\text{)}$	$q_e = 21,57 \pm 1,92 \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	0,97
Freundlich	$k_f = 1,13 \pm 0,34 \text{ (mg}^{(1-n)}\text{ L g}^{-1}\text{)}$	$n = 1,94 \pm 0,26$	0,91

Os valores de capacidade máxima de adsorção de P em solução aquosa obtidos pelo modelo de Langmuir em outros estudos reportados na literatura, que utilizaram filmes ou outros materiais poliméricos, são mostrados na Tabela 4.

Pode-se observar pela Tabela 4 que o filme apresentado neste trabalho demonstrou alta eficiência quando comparado a outros materiais poliméricos apresentados na literatura que foram aplicados para a adsorção de P em solução aquosa.

Tabela 4. Comparação da capacidade de adsorção de vários adsorventes para a remoção de P

Adsorvente	Capacidade de Adsorção (mg·g ⁻¹)	Referências
Gel proveniente de resíduo de laranja tratado com Ca(OH) ₂	13,94	Biswas et al., 2007
Fibra de madeira	4,30	Eberhardt et al., 2006
Fibra de coco dopada com zinco	5,10	Namasivayam e Sangeetha, 2004
Fibra de colágeno carregada com zircônio	28,47	Liao et al., 2006
Filme híbrido de acetato de celulose e biocarvão proveniente de resíduo de cenoura	21,57	Presente trabalho

3.2.3. Influência do pH

O efeito da variação do valor de pH do meio na adsorção de P pelo FAC-B foi estudado e os resultados estão apresentados na Figura 7.

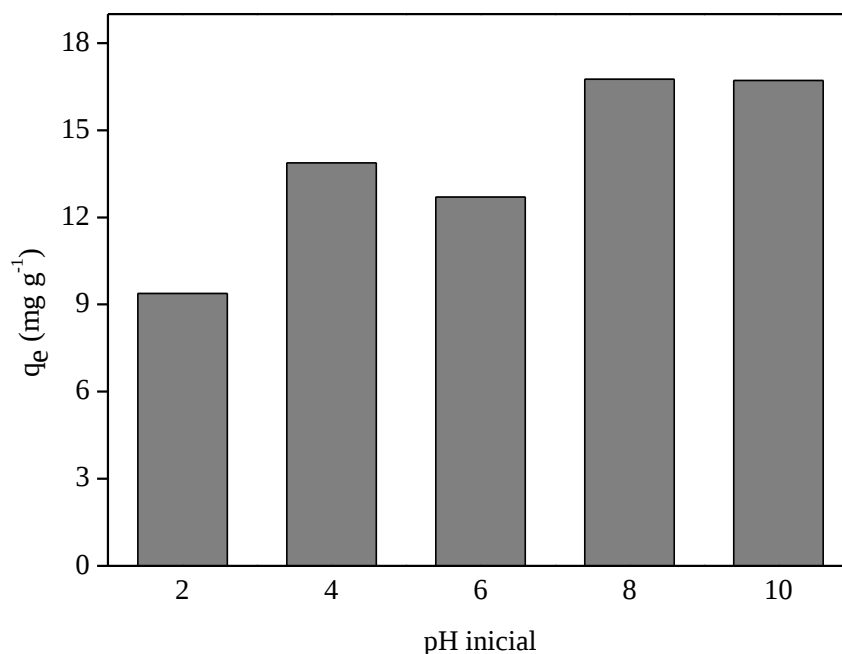


Figura 7. Efeito do pH na adsorção de P em filme de acetato de celulose e biocarvão (FAC-B).

Pode-se observar pela Figura 7 que melhores resultados de adsorção de P pelo FAC-B foram obtidos em valores de pH básicos. Apesar da existência de ânions OH⁻ no

meio em pH básico, a competição entre estes ânions e os oxiânions de P (HPO_4^{2-} ; PO_4^{3-}) pelos sítios adsorptivos do filme não foi suficiente para superar a vantagem de se ter os oxiânions de P nas formas mais deprotonadas nestes valores de pH para se ligarem ao filme, que possui uma superfície positiva pela presença do biocarvão dopado com magnésio. Em valores de pH = 2, 4 e 6, mesmo não existindo ânions competidores no meio, as espécies de P estão nas formas mais protonadas (H_3PO_4 , H_2PO_4^-), o que diminuiu a interação destas espécies com a superfície do filme.

4. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos no presente trabalho pode-se concluir que:

- O filme híbrido de acetato de celulose e biocarvão proveniente de resíduo de cenoura pré-tratada com magnésio (FAC-B) apresentou alta eficiência quando comparado a outros materiais poliméricos apresentados na literatura que foram aplicados para a adsorção de P em solução aquosa;
- A capacidade máxima de adsorção de P pelo FAC-B foi de $21,57 \text{ mg g}^{-1}$, conforme o modelo da Isoterma de Langmuir e a cinética de adsorção foi de pseudo-primeira ordem;
- O estudo da influência do valor do pH do meio na adsorção de P pelo FAC-B demonstrou que melhores resultados são obtidos para valores de pH 8 e 10;
- O filme híbrido desenvolvido possui fácil utilização nos estudos de adsorção, apresentando vantagens em relação aos materiais adsorventes na forma de pó, como, por exemplo, a não aglomeração das partículas do adsorvente e a sua facilidade de retirada do meio para uma possível reciclagem do adsorbato, com grande potencial para aplicações ambientais.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUIAR, C.P.O.; PELEJA, J.R.P.; SOUSA, K.N.S.; GOCH, Y.G.F.; GUIMARÃES, A.S. (2015). Nível de trofia em microbacias hidrográficas sob diferentes usos de solo, na região amazônica. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, 20 (4), 1093-1102.
- ALVAREZ, V.A.; RUSECKAITE, R.A.; VÁZQUEZ A. (2007). Aqueous degradation of MATER BI Y-Sisal fibers biocomposites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 20, 291-303.
- ALVAREZ, V.A.; VÁZQUEZ, A. (2004). Thermal degradation of cellulose derivatives/starch blends and sisal fibre biocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 84, 13-21.
- ASHLEY, K.; CORDELL, D.; MAVINIC, D. (2011). A brief history of phosphorus: From the philosopher's stone to nutrient recovery and reuse. *Chemosphere*, 84 (6), 737-746.
- BÉE, A; TALBOT, D.; ABRAMSON, S.; DUPUIS, V. (2011). Magnetic alginate beads for Pb(II) ions removal from wastewater. *Journal of Colloid and Interface Science*, 362 (2), 486-492.
- BISWAS, B.K.; INOUE, K.; GHIMIRE, K.N.; OHTA, S.; HARADA, H.; OHTO, K.; KAWAKITA, H. (2007). The adsorption of phosphate from an aquatic environment using metal-loaded orange waste. *Journal of Colloid and Interface Science*, 312, 214-223.
- BRAGA, J.M., DEFELIPO, B.V. (1974). Determinação espectrofotométrica de fósforo em extratos de solo e material vegetal. *Revista Ceres*, 21, 73-85.
- CIMO, G.; KUCERIK, J.; BERNIS, A.E.; SCHAUMANN, G.E.; ALONZO, G.; CONTE P. (2014). Effect of heating time and temperature on the chemical characteristics of biochar from poultry manure. *Environmental Science & Technology*, 62, (8), 1912-1918.

CORDELL, D.; ROSEMARIN, A.; SCHRÖDER, J.J.; SMIT, A.L. (2011). Towards global phosphorus security: A systems framework for phosphorus recovery and reuse options. *Chemosphere*, 84 (6), 747-758.

EBERHARDT, T.L.; MIN, S.-H.; HAN, J.S. (2006). Phosphate removal by refined aspen wood fiber treated with carboxymethyl cellulose and ferrous chloride. *Bioresource Technology*, 97 (18), 2371-2376.

FANG, C., ZHANG, T., LI, P., JIANG, R., WANG, Y. (2014). Application of magnesium modified corn biochar for phosphorus removal and recovery from swine wastewater. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 11(9), 9217-9237.

FLORES, S.; FAMÁ, L.; ROJAS, A.M.; GOYANES, S.; GERSCHENSON, L. (2007). Physical properties of tapioca-starch edible films: Influence of filmmaking and potassium sorbate. *Food Research International*, 40 (2), 257-265.

GARCIA, P.S.; GROSSMANN, M.V.E.; SHIRAI, M.A.; LAZARETTI, M.M.; YAMASHITA, F.; MULLER, C.M.O.; MALI, S. (2014). Improving action of citric acid as compatibiliser in starch/polyester blown films. *Industrial Crops and Products*, 52, 305-312.

GUO, X.; CHEN, F. (2005). removal of arsenic by bead cellulose loaded with iron oxyhydroxide from groundwater. *Environmental science & technology*, 39 (17), 6808-6818

JIPA, I.M.; STOICA-GUZUN, A.; STROESCU, M. (2012). Controlled release of sorbic acid from bacterial cellulose based mono and multilayer antimicrobial films. *LWT - Food Science and Technology*, 47 (2), 400-406.

JUNG, K.W.; AHN, K. (2016). Fabrication of porosity-enhanced MgO/biochar for removal of phosphate from aqueous solution: Application of a novel combined electrochemical modification method. *Bioresource Technology*, 200, 1029-1032.

JUNG, K.W.; JEONG, T.U.; HWANG, M.J; KIM, K. AHN, K.H. (2015). Phosphate adsorption ability of biochar/Mg–Al assembled nanocomposites prepared by aluminum-

electrode based electro-assisted modification method with MgCl_2 as electrolyte. *Bioresource Technology*, 198, 603-610.

JUNG, K.W.; JEONG, T; KANG, H; ANH K. (2016a). Characteristics of biochar derived from marine macroalgae and fabrication of granular biochar by entrapment in calcium-alginate beads for phosphate removal from aqueous solution. *Bioresource Technology*, 211, 108-116.

JUNG, K.W.; KIM, K.; JEONG, T.U.; AHN, K.H. (2016b). Influence of pyrolysis temperature on characteristics and phosphate adsorption capability of biochar derived from waste-marine macroalgae (*Undaria pinnatifida* roots). *Bioresource Technology*, 200, 1024-1028.

LEHMANN, J. (2007). Bio-energy in the black. *Frontiers in Ecology and the Environment*, 5 (7), 381–387.

LIAO, X.P.; DING, Y.; WANG, B.; SHI, B. (2006) Adsorption behavior of phosphate on metal-ions-loaded collagen fiber. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45, 3896-3901.

LIN, C.; MA, R.; XIONG, J. (2018). Can the watershed non-point phosphorus pollution be interpreted by critical soil properties? A new insight of different soil P states. *Science of The Total Environment*, 628-629, 870-881.

LIU, Z.Q.; CUNHA, A.M.; YI, X.-S.; BERNARDO, C.A. (2001). Thermal characterizations of wood flour/starch cellulose acetate compounds. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 40 (3), 529-538.

LIU,S.; TAN, X.; LIU, Y.; GU, Y.; ZENG, G.; HU, X.; WANG, H.; ZHOU, L.; JIANG, L.; ZHAO, B. (2016). Production of biochars from Ca impregnated ramie biomass (*Boehmeria nivea* (L.) Gaud.) and their phosphate removal potential. *RSC Advances*, 6, 5871-5880.

LOFRANO, G.; CAROTENUTO, M.; LIBRALATO, G.; DOMINGOS, R.F.; MARKUS, A.; DINI, L.; GAUTAM, R.K.; BALDANTONI, D.; ROSSI, M.; SHARMA, S.K.; CHATTOPADHYAYA, M.C.; GIUGNI, M.; MERIC, S. (2016).

Polymer functionalized nanocomposites for metals removal from water and wastewater: An overview. *Water Research*, 92, 22-37.

LUZ-BASÃ, E.; BASÃ, Y. (2004). Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997–2003). *Water Research*. 38, (19), 4222-4246.

MASHAYEKH-SALEHI, A.; MOUSSAVI, G.; YAGHMAEIAN, K. (2017) Preparation, characterization and catalytic activity of a novel mesoporous nanocrystalline MgO nanoparticle for ozonation of acetaminophen as an emerging water contaminant. *Chemical Engineering Journal*, 310, 157-169.

MORAES ARF. Desenvolvimento de materiais biodegradáveis de amido termoplástico, acetato de celulose e poli (adipato co-tereftalato de butileno) por extrusão termoplástica [Tese]. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa; 2015.

MORAES, A.R.F.; POLA, C.C.; BILCK, A.P.; YAMASHITA, F.; TRONTO, J.; MEDEIROS, E.A.A.; SOARES, N.F.F. (2017). Starch, cellulose acetate and polyester biodegradable sheets: Effect of composition and processing conditions. *Materials Science and Engineering C*, 78, 932-941.

MUBARIK, S.; SAEED, A.; ATHAR, M.M.; IQBAL, M. (2016). Characterization and mechanism of the adsorptive removal of 2,4,6-trichlorophenol by biochar prepared from sugarcane bagasse. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 33, 115-121.

NAMASIVAYAM, C.; SANGEETHA, D. (2004) Equilibrium and kinetic studies of adsorption of phosphate onto ZnCl₂ activated coir pith carbono. *Journal of Colloid and Interface Science*, 280, 359-365.

NOVAIS, S.V., ZENERO, M.D.O, TRONTO, J., CONZ, R.F, CERRI, C.E.P. (2018a). Poultry manure and sugarcane straw biochars modified with MgCl₂ for phosphorus adsorption. *Journal of Environmental Management*, 214, 36-44

NOVAIS, S.V.; ZENERO, M.D.O.; BARRETO, M.S.C.; MONTES, C.R.; CERRI, C.E.P. (2018b). Phosphorus removal from eutrophic water using modified biochar. *Science of The Total Environment*, 633, 825-835.

PARK, J.H.; OK, Y.S.; KIM, S.H.; CHO, J.S.; HEO, J.S.; DELAUNE, R.D.; SEO, D.C. (2015). Evaluation of phosphorus adsorption capacity of sesame straw biochar on aqueous solution: influence of activation methods and pyrolysis temperatures. *Environmental Geochemistry and Health*, 37, 969-983.

POLA, C.C.; MEDEIROS, E.A.A.; PEREIRA, O.L.; SOUZA, V.G.L.; OTONI, C.G.; CAMILLOTO, G.P.; SOARES, N.F.F. (2016). Food packaging and shelf life, 9, 69-78.

PUGLIA, D.; TOMASSUCCI, A.; KENNY, J.M. (2003). Processing, properties and stability of biodegradable composites based on mater-bi1 and cellulose fibres. *Polymers for Advanced Technologies*, 14, 749-756.

PULS, J.; WILSON, S.A.; HÖLTER, D. (2011). Degradation of cellulose acetate-based materials: A Review. *Journal of Polymers and the Environment*, 19 (1), 152-165.

RAZZAZ, A.; GHORBAN, S.; HOSAYNI, L.; IRANI, M.; ALIABADI, M. (2016). Chitosan nanofibers functionalized by TiO₂ nanoparticles for the removal of heavy metal ions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 58, 333-343.

RODRIGUEZ, F.J.; GALOTTO, M.J.; GUARDA, A.; BRUNA, J.E. (2012). Modification of cellulose acetate films using nanofillers based on organoclays. *Journal of Food Engineering*, 110, 262-268.

ROY E.D.; RICHARDS, P.D.; MARTINELLI, L.A.; DELLA COLETTA, L.; LINS, S.R.M.; VAZQUEZ, F.F.; PORDER, S. (2016). The phosphorus cost of agricultural intensification in the tropics. *Nature plants*, 2, 16043.

SARVAJAYAKESAVALU, S.; LU, Y.; WITHERS, P.J.A.; PAVINATO, P.S.; PAN, G.; CHAREONSUDJAI, P. (2018). Phosphorus recovery: a need for an integrated approach. *Ecosystem Health and Sustainability*, 4 (2), 48-57.

SHEN, X.L.; WU, J.M.; CHEN, Y.; ZHAO, G. (2010). Antimicrobial and physical properties of sweet potato starch films incorporated with potassium sorbate or chitosan. *Food Hydrocolloids*, 24 (4), 285-290.

SHEPHERD, J. G.; SOHI, S.P.; HEAL, K. V. (2016). Optimising the recovery and re-use of phosphorus from wastewater effluent for sustainable fertiliser development. *Water Research*, 94, 155-165.

TRAN, H.V.; TRAN, L.D.; NGUYEN, TN. (2010). Preparation of chitosan/magnetite composite beads and their application for removal of Pb(II) and Ni(II) from aqueous solution. *Materials Science and Engineering: C*, 30 (2), 304-310.

WANG, Z.; GUO, H.; SHEN, F.; YANG, G.; ZHANG, Y.; ZENG, Y.; WANG, L.; XIAO, H., DENG, S. (2015). Biochar produced from oak sawdust by Lanthanum (La)-involved pyrolysis for adsorption of ammonium (NH_4^+), nitrate (NO_3^-), and phosphate (PO_4^{3-}). *Chemosphere*, 119, 646-653.

WANG, Z; LIU, G.; ZHENG, H.; LI, F.; NGO, H.H.; GUO, W.; LIU, C.; CHEN, L.; XING, B. (2017) Investigating the mechanisms of biochar's removal of lead from solution. *Bioresource Technology*, 177, 308-317.

WU, S.; LIOU, T.; MI, F. (2009). Synthesis of zero-valent copper-chitosan nanocomposites and their application for treatment of hexavalent chromium. *Bioresource Technology*, 100 (19), 4348-4353.

YAO, Y.; GAO, B.; CHEN, J.; YANG, L. (2013). engineered biochar reclaiming phosphate from aqueous solutions: mechanisms and potential application as a slow-release fertilizer. *Environmental Science & Technology*, 47, 8700-8708.

YAO, Y.; GAO, B.; INYANG, M.; ZIMMERMAN, A.R.; CAO, X.; PULLAMMANAPPALLIL, P. YANG, L. (2011). Removal of phosphate from aqueous solution by biochar derived from anaerobically digested sugar beet tailings. *Journal of Hazardous Materials*, 190, 501-507.

ZENG, Z.; ZHANG, S.; LI, T.; ZHAO, F.; HE, Z.; ZHAO, H.; YANG, X.; WANG, H. ZHAO, J. RAFIQ, M. T. (2013). Sorption of ammonium and phosphate from aqueous solution by biochar derived from phytoremediation plants. *Biomedicine & Biotechnology*, 14 (12), 1152-1161.

ZHANG, M., GAO, B., YAO, Y., XUE, Y., INYANG, M. (2012). Synthesis of porous MgO-biochar nanocomposites for removal of phosphate and nitrate from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 210, 26-32.

ZHANG, M.; GAO, B. (2013). Removal of arsenic, methylene blue, and phosphate by biochar/AlOOH nanocomposite. *Chemical Engineering Journal*, 226, 286-292.

ZHAO, X.; LV, L.; PAN, B.; ZHANG, W.; ZHANG, S.; ZHANG, Q. (2011). Polymer-supported nanocomposites for environmental application: A review. *Chemical Engineering Journal*, 170 (2-3), 381-394.

ZHU, H.; JIA, S.; WAN, T.; JIA, Y.; YANG, H.; LI, J.; YAN, L.; ZHONG, C. (2011). Biosynthesis of spherical Fe_3O_4 /bacterial cellulose nanocomposites as adsorbents for heavy metal ions. *Carbohydrate Polymers*, 86 (4), 1558-1564.

CONCLUSÕES GERAIS

A partir dos estudos apresentados nos dois primeiros capítulos desta tese conclui-se que os biocarvões dopados com magnésio são capazes de remover fósforo da água e possibilitar o reuso deste nutriente por meio de sua aplicação como fertilizante fosfatado, aumentando o rendimento das plantas de maneira semelhante ao fertilizante fosfatado comercial superfosfato triplo, permitindo o uso sustentável de P na agricultura.

Adicionalmente, o novo filme híbrido sintetizado utilizando uma matriz biopolimérica e biocarvão dopado com magnésio, apresentado no terceiro capítulo, também se mostrou capaz de remover P da água, apresentando algumas vantagens sobre materiais em pó, como facilidade de aplicação, não aglomeração das partículas do adsorvente e a sua facilidade de retirada do meio para uma possível reciclagem do adsorbato.

ANEXOS

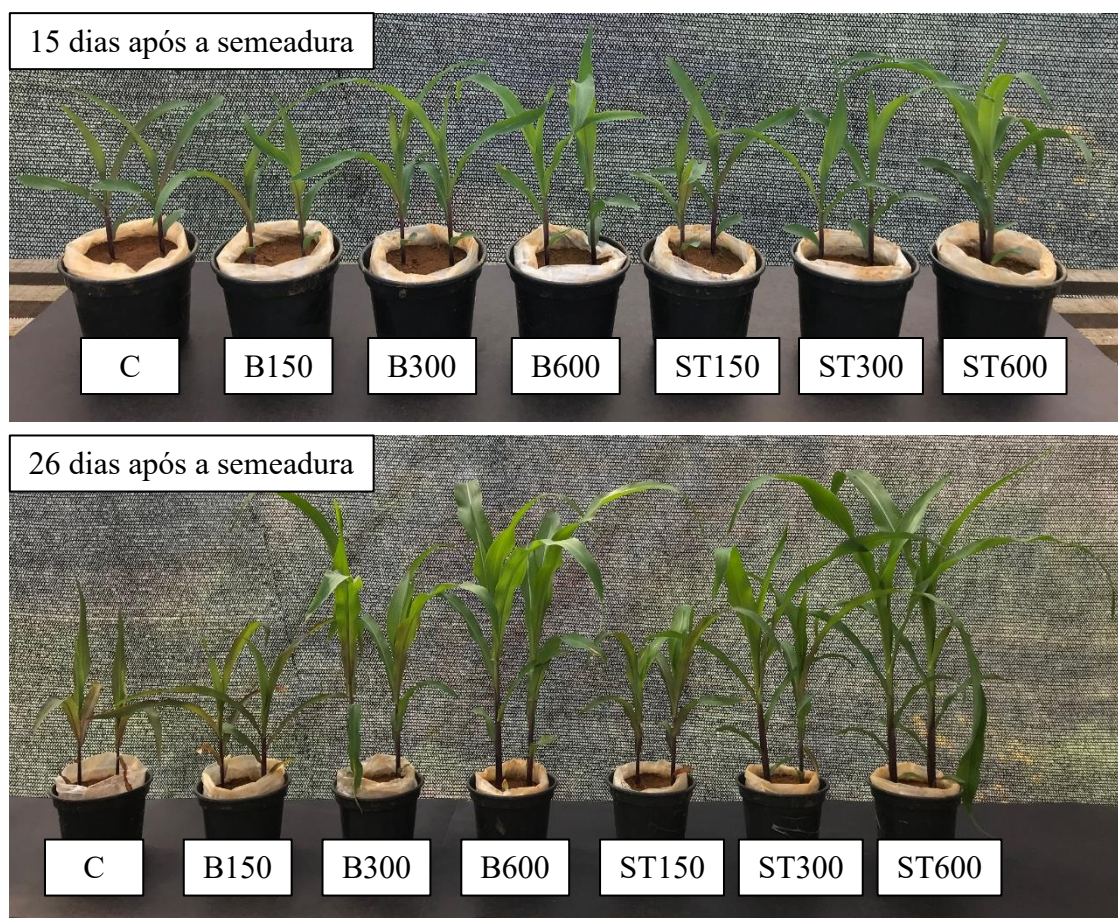


Figura A1. Plantas de milho submetidas a aplicação de B/Mg-P e ST em diferentes doses de P. C = controle, B150 = B/Mg-P (150 mg dm^{-3}), B300 = B/Mg-P (300 mg dm^{-3}), B600 = B/Mg-P (600 mg dm^{-3}), ST150 = ST (150 mg dm^{-3}), ST300 = ST (300 mg dm^{-3}), ST600 = ST (600 mg dm^{-3}).

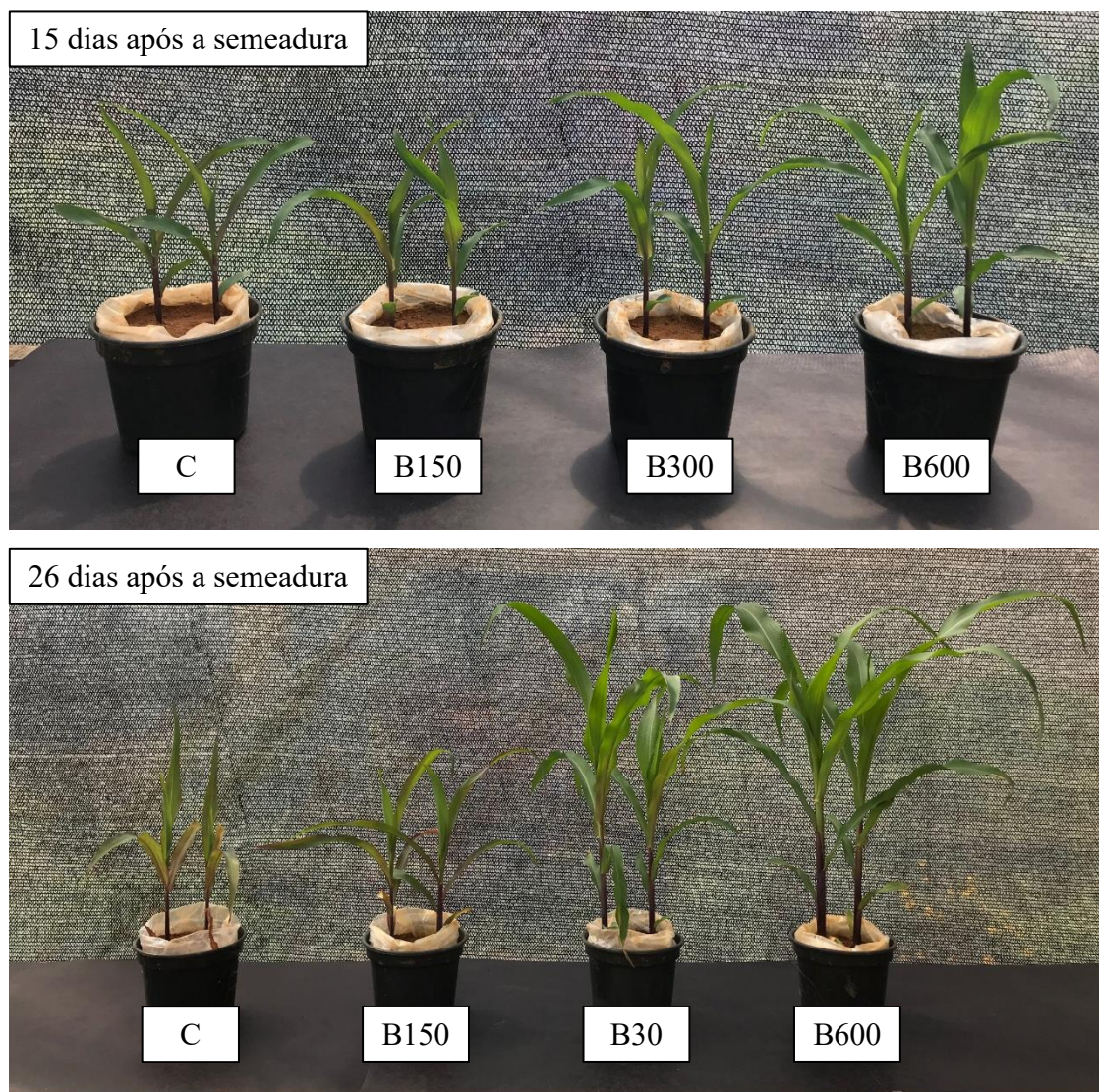


Figura A2. Plantas de milho submetidas a aplicação de B/Mg-P em diferentes doses de P. C = controle, B150 = B/Mg-P (150 mg dm^{-3}), B300 = B/Mg-P (300 mg dm^{-3}), B600 = B/Mg-P (600 mg dm^{-3}).

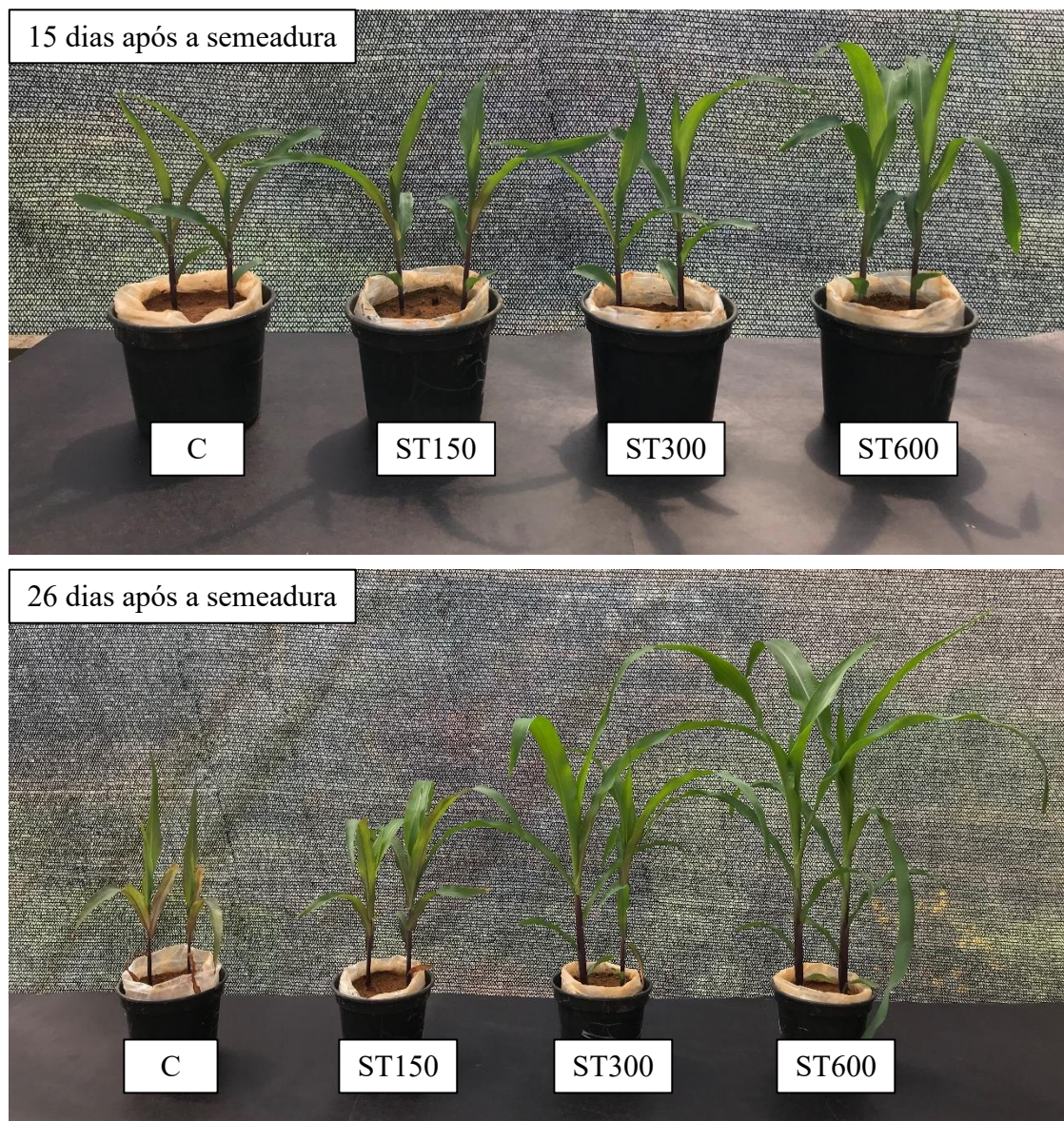


Figura A3. Plantas de milho submetidas a aplicação de ST em diferentes doses de P. C = controle, ST150 = ST (150 mg dm^{-3}), ST300 = ST (300 mg dm^{-3}), ST600 = ST (600 mg dm^{-3}).

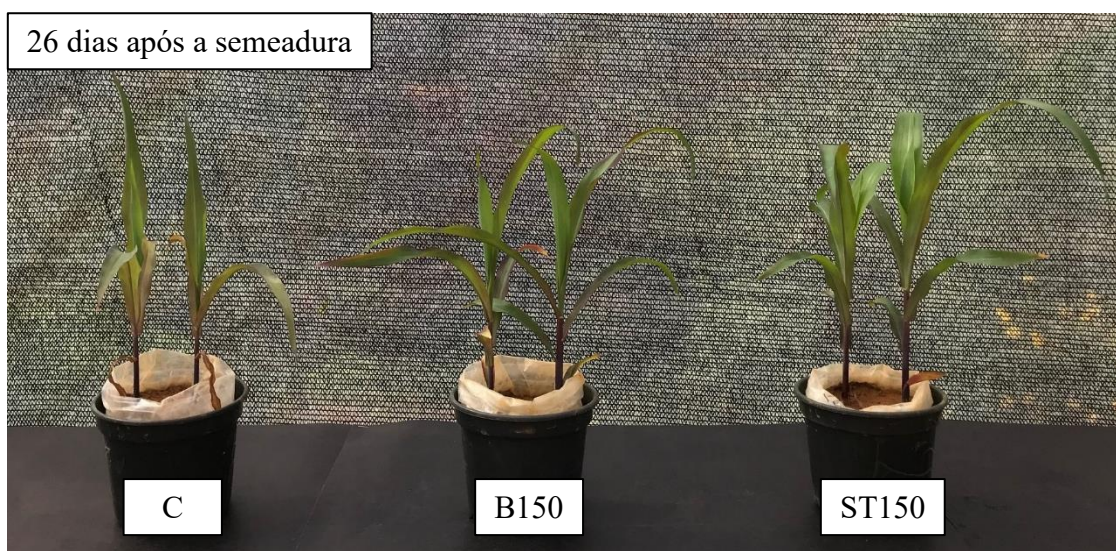
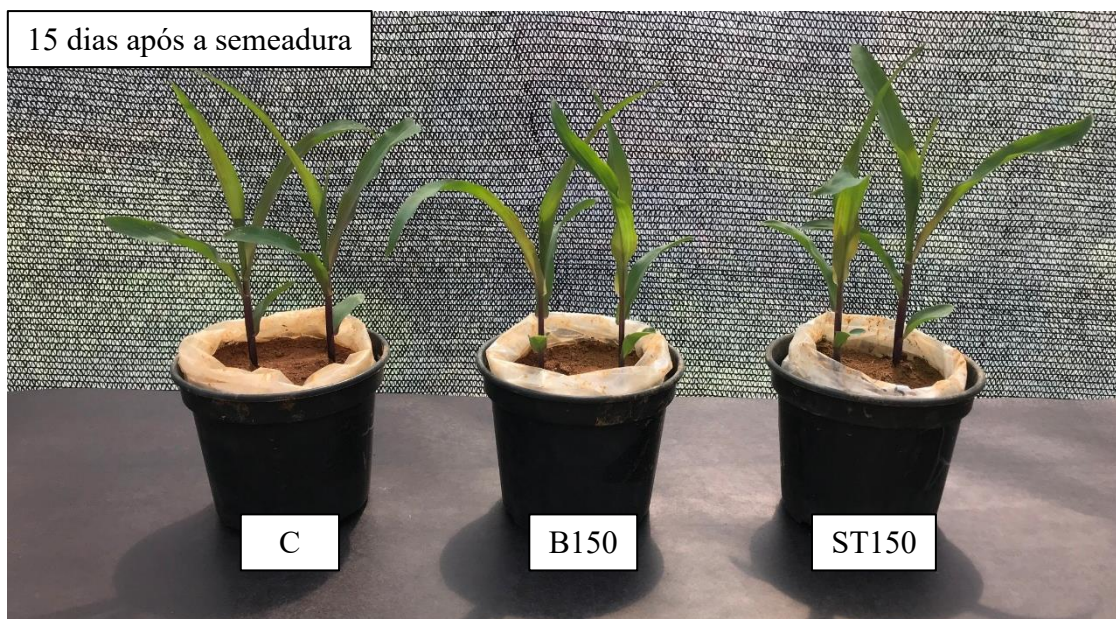


Figura A4. Plantas de milho submetidas a aplicação de B/Mg-P e ST na dose de 150 mg dm^{-3} de P. C = controle, B150 = B/Mg-P (150 mg dm^{-3}), ST150 = ST (150 mg dm^{-3}).

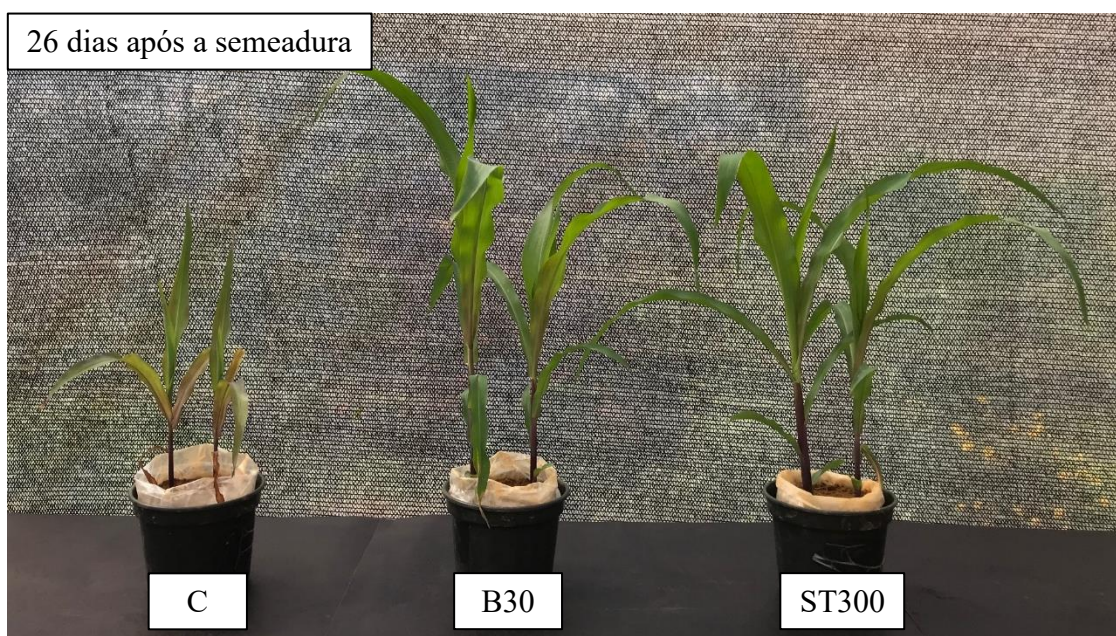
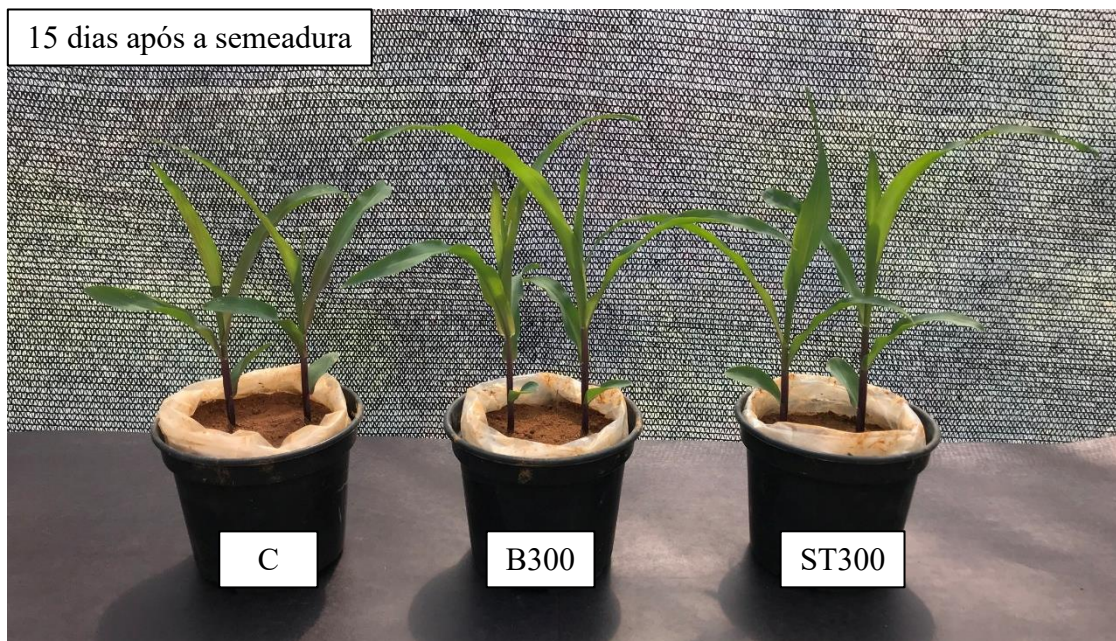


Figura A5. Plantas de milho submetidas a aplicação de B/Mg-P e ST na dose de 300 mg dm^{-3} de P. C = controle, B300 = B/Mg-P (300 mg dm^{-3}), ST300 = ST (300 mg dm^{-3}).

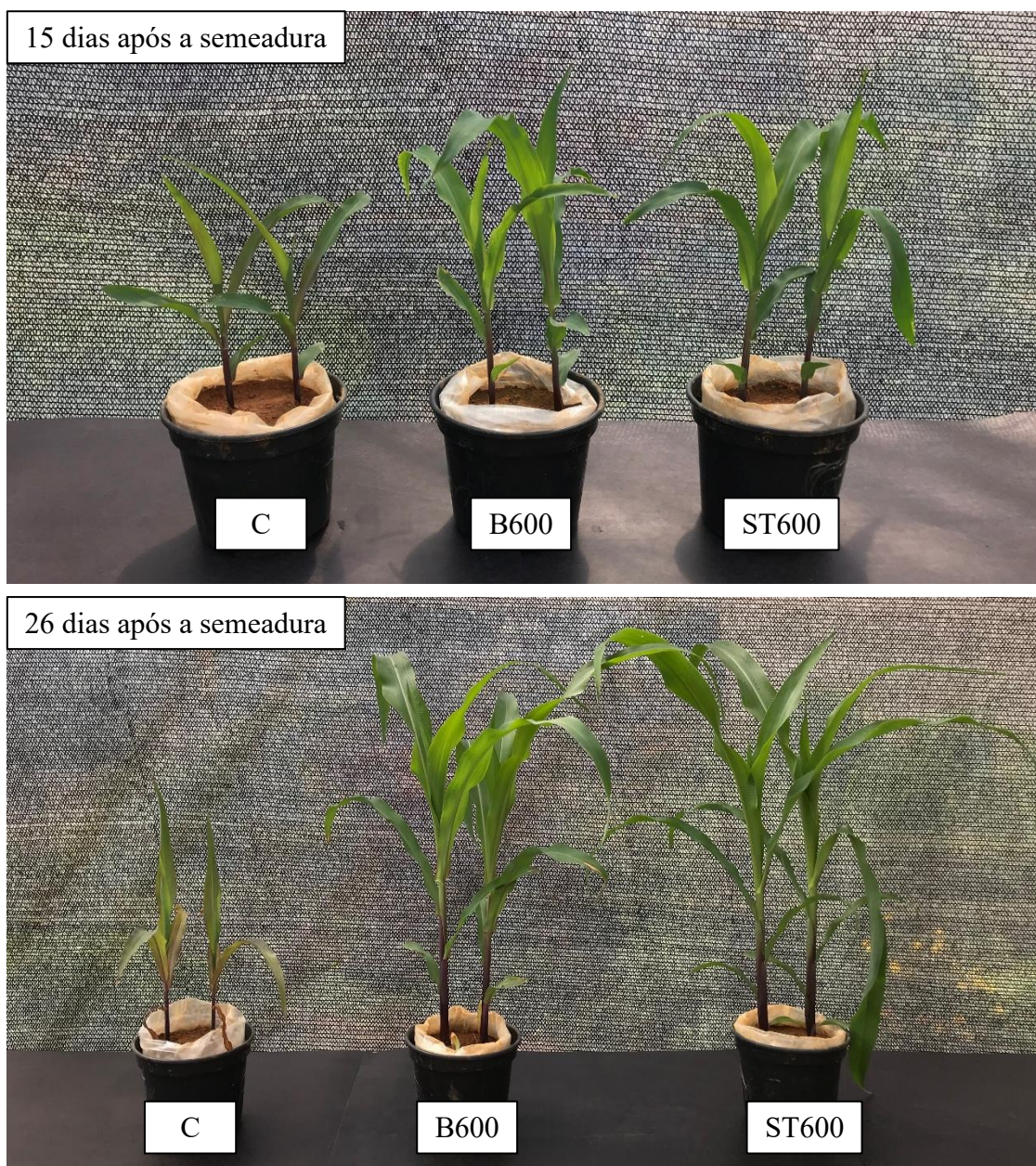


Figura A6. Plantas de milho submetidas a aplicação de B/Mg-P e ST na dose de 600 mg dm⁻³ de P. C = controle, B600 = B/Mg-P (600 mg dm⁻³), ST600 = ST (600 mg dm⁻³).



Figura A7. Solução filmogênica de acetato de celulose e biocarvão aplicada sobre vidro, em processo de secagem da acetona.

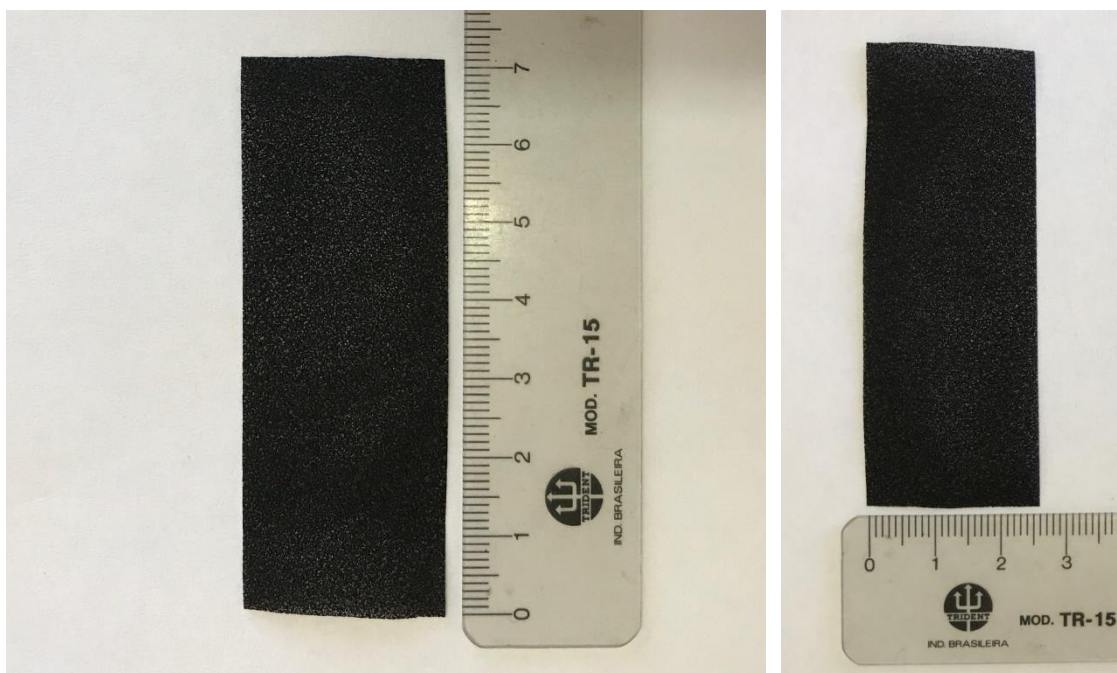


Figura A8. Filme híbrido de acetato de celulose e biocarvão seco e cortado na dimensão de 7,0 x 2,5 cm, para utilização em estudos de adsorção.